



**Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava**

Ostrava University of technology

**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**

**Katedra materiálového inženýrství**

Faculty of metallurgy and material engineering

Department of Material Engineering



## **TEPELNÉ VLASTNOSTI NEŽELEZNÝCH KOVŮ**

**THERMAL PROPERTIES OF NONFERROUS METALS**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

THESIS

**AUTOR PRÁCE**

**Bc. Marek Škroch**

AUTHOR

**VEDOUCÍ PRÁCE**

**prof. RNDr. Pavol Košťál, CSc.**

SUPERVISOR

OSTRAVA 2015

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
Katedra materiálového inženýrství

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Marek Škroch**  
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství  
Studijní obor: 3911T031 Diagnostika a design materiálů  
Téma: Tepelné vlastnosti neželezných kovů  
Thermal properties of nonferrous metals

Zásady pro vypracování:

Literární rešerše problematiky  
Popis fyzikálních metod měření tepelných vlastností tuhých látek  
Vyhodnocení výsledků  
Analýza výsledků

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] Pluhař, J. a kol: Nauka o materiálech, SNTL/Alfa, Praha 1989
- [2] Košťál, P.: Fyzikálne základy materiálového inžinierstva I, Nakladateľstvo ZUSI v Žiline, 2000, ISBN 80-968278-7-1
- [3] Sedláček, V.: Neželezné kovy a slitiny, SNTL, Praha 1979
- [4] Skočovský, P., Bokůvka, O., Konečná, R., Tillová, E.: Nauka o materiáli pre odbory strojnícke, Žilinská univerzita 2001, ISBN 80-7100-831-1.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Pavol Košťál, Ph.D.**

Datum zadání: 28.11.2014

Datum odevzdání: 07.05.2015

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# Zásady pro vypracování diplomové práce

## I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## II.

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).
- ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.
- ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
  - Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
  - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra . . . . .*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2014/2015.

Ostrava 4. 11. 2014

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

4.5.2015



podpis (jméno a příjmení studenta)

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu prof. RNDr. Pavlovi Košťialovi, PhD. za praktické připomínky, cenné rady a odborné vedení při tvorbě této práce a především za trpělivost. Děkuji i paní laborantce Miroslavě Subikové za její ochotu při získání detailních snímků vzorků.

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce je věnovaná sledování tepelných vlastností neželezných kovů. Byla zkoumána měrná tepelná kapacita, teplotní vodivost a vodivost tepelná sedmi vzorků. Teoretická část poskytuje informace týkající se vybraných neželezných kovů a zaměřuje se na teoretická východiska k měření tepelných parametrů pevných látek pomocí modelu soustředěné tepelné kapacity. Část experimentální popisuje měřicí aparaturu, stanovení jednotlivých měřených veličin a hodnotí získané výsledky tepelných vlastností.

## **Abstract**

This thesis deals with the thermal properties of nonferrous metals. Specific heat capacity, thermal conductivity and heat conductivity of seven samples were investigated. The theoretical part provides informations about selected nonferrous metals and theoretical bases for measuring thermal parameters of solids using lumped capacitance model. The experimental part describes the measuring apparatus, the determination of individual measured variables and evaluate the results of thermal properties.

## **Klíčová slova**

neželezné kovy, tepelné vlastnosti, měrná tepelná kapacita, tepelná vodivost, teplotní vodivost

## **Keywords**

nonferrous metals, thermal properties, specific heat capacity, thermal conductivity, diffusivity

# OBSAH

1. Úvod .....	9
2. Neželezné kovy a jejich slitiny .....	11
2.1. Hliník .....	11
2.2. Nikl .....	16
2.3. Molybden .....	21
2.4. Zinek .....	25
2.5. Kobalt .....	29
2.6. Zirkonium .....	33
2.7. Měď .....	37
3. Experimentální část .....	41
3.1. Šíření tepla v tuhých látkách .....	41
3.2. Teoretická východiska k měření tepelných parametrů pevných látek pomocí modelu soustředěné tepelné kapacity .....	42
3.3. Schéma aparatury metody soustředěné tepelné kapacity .....	46
3.4. Příprava vzorku .....	48
3.5. Postup zpracování dat .....	49
3.5.1. Postup pro samotné zpracování .....	49
3.5.2. Určování $c_P$ a $h$ .....	52
3.5.3. Určování $k$ a $\alpha$ .....	53
3.6. Výhody a nevýhody aparatury .....	53
4. Výsledky měření a jejich zhodnocení .....	54
5. Závěr .....	59
6. Seznam použité literatury .....	60



# 1. ÚVOD

Neželezné kovy a jejich slitiny tvoří významnou část spotřeby kovů nejen v České republice, ale i v jiných vyspělých zemích. Jejich potřeba neustále vzrůstá, mění se sortiment slitin i výrobků, mění se i obory použití. Kovy, které dříve byly v technice neznámé, jsou v běžném použití v řadě oborů. Například titan byl teprve po druhé světové válce připraven v laboratořích a na modelových zařízeních a v roce 1976 jeho roční spotřeba byla 10 až 30 tis. tun. Titan má nyní své pevné místo v letectví, dopravě i chemii. Podobně by bylo možno uvést další příklady, jako hliník, nikl, zinek a jejich slitiny, ale i kovy vzácných zemin, rozvíjené v poslední době, jejichž širší možnosti použití se teprve očekávají.

Bylo třeba uskutečnit mnoho původních vědeckých i technických prací, než byly překonány technologické překážky a zavedena výroba. Současně bylo nutno seznamovat spotřebitele s vlastnostmi nových kovů a jejich slitin. Především konstruktéry a odborníky pro zpracování a najít vhodné uplatnění výrobků. Vývoj slitin je podřízen stále rostoucím požadavkům na vybrané vlastnosti, druhým směrem je průzkum nových možností pro využití těch vlastností, které byly u nových kovů nebo jejich slitin zjištěny. Oba směry jsou vázány společnou potřebou zpracování a rozšiřování informací [1].

Je nutno obrátit pozornost na optimální použití kovů a jejich slitin ve všech oborech průmyslu. Souvisí to s novými metodami výpočtů namáhání i dimenzování součástí, které umožňují podstatně lépe volit rozměry výrobků, aby se snižovala hmotnost dílců i celých zařízení. Mnohem důležitější je však požadavek hospodárnosti při používání neželezných kovů a jejich slitin. V celém světě roste spotřeba neželezných kovů, zásoby jakostních rud pro jejich výrobu se zmenšují. Proto se využívají méně kvalitní suroviny. Rostou výrobní náklady, tedy i ceny neželezných kovů, které se stávají důležitou surovinou pro další využití. Projevuje se snaha volit vhodné tvary, omezit opracování i vznik odpadů a lépe využívat základních vlastností neželezných kovů.

Dnes se konstruktérům a spotřebitelům nabízí široký výběr různých typů slitin neželezných kovů, často lze tradiční materiál nahradit novou slitinou. Je to přirozeně nejen otázka technická, ale i ekonomická. Problém je nutno posuzovat nejen z hlediska výroby stroje nebo zařízení, ale i z hlediska uživatele, tzn. s přihlédnutím k parametrům zařízení,

k jeho funkci, spolehlivosti i údržbě. Ale to vše začíná informací o rozhodujících vlastnostech a možnostech použití [2].

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumat tepelné vlastnosti neželezných kovů a cíle jsou zformulovány do následujících bodů:

- Literární rešerše problematiky
- Popis fyzikálních metod měření tepelných vlastností tuhých látek
- Vyhodnocení výsledků
- Analýza výsledků

## 2. NEŽELEZNÉ KOVY A JEJICH SLITINY

### 2.1. Hliník

Hliník (Al) se podařilo poprvé izolovat dánskému chemikovi Hansu Christianovi Oerstedovi v roce 1825. Výroba však byla velmi drahá, což bránilo jeho rozšíření.

Teprve v roce 1854 francouzský chemik Henry Etienne Sainte-Claire Deville vynalezl způsob, jak průmyslovým způsobem vyrábět hliník levně. Cena hliníku rapidně klesla, přibližně na jednu desetinu původní ceny.

Neustále se ještě hledaly způsoby jak ještě výhodněji vyrábět. Podařilo se to francouzskému metalurgovi Paulu Louisu Héroultovi a po něm Američanu Charlesu Martinovi Hallovi v roce 1886, který objevil způsob průmyslové výroby elektrolýzou. Tento způsob je základem dnešní výroby hliníku.

Hliník je velmi lehký kov bělavě šedé barvy, velmi dobrý vodič elektrického proudu, široké uplatnění má také v elektrotechnice a ve formě slitin v leteckém průmyslu a v dalších aplikacích [ 3].



Obrázek 2.1. Hliník

## Výskyt v přírodě

Díky velké reaktivitě hliníku se v přírodě setkáváme prakticky pouze s jeho sloučeninami.

Hliník je třetím nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře. Podle posledních dostupných údajů tvoří hliník 7,5–8,3 % zemské kůry. V mořské vodě je jeho koncentrace velmi nízká, pouze 0,01 mg Al/l a ve vesmíru připadá na jeden atom hliníku přibližně půl milionu atomů vodíku.

Mezi nejběžnější horniny na bázi hliníku patří bauxit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Většinou bývá doprovázen různými příměsemi na bázi oxidu křemíku, železa, titanu a dalších.

Minerály na bázi oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  patří mezi velmi významné i ceněné. Korund je na 9. místě Mohsovy stupnice tvrdosti. Drahé kameny, jejichž základním materiálem je oxid hlinitý se liší příměsí, která způsobuje jejich charakteristické zbarvení. Červený rubín je zbarven příměsí oxidu chromu, modrý safír obsahuje především stopová množství oxidů titanu a železa [4].

## Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Neušlechtilý lesklý kov stříbrné šedé barvy, nestálý, kujný kov, který je elektricky velmi dobře vodivý. Při teplotách pod 1,18 K je supravodivý. V přírodě se vyskytuje většinou ve formě sloučenin, nejznámější rudou je bauxit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Pro svou chemickou aktivitu se hliník nikdy nenachází v přírodě v čistém stavu, nýbrž ve sloučeninách a to pouze v mocenství  $\text{Al}^{+3}$ . V alkalickém prostředí jako hlinitý anion  $[\text{AlO}_2]^-$ , v kyselém prostředí je to hlinitý kation. V čistém stavu bývá hliník velmi reaktivní. Na vzduchu se rychle pokryje tenkou vrstvičkou oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která kov chrání před další oxidací.

Hliník je velmi dobře rozpustný ve zředěných kyselinách, koncentrovaná kyselina dusičná stejně jako vzdušný kyslík jej pokryje pasivační vrstvou oxidu. Hydroxidy alkalických kovů také snadno rozpouštějí kovový hliník za vzniku hlinitanů  $(\text{AlO}_2)^-$ . Vlastnosti hliníku jsou uvedeny v tabulce 2.1. [3].

Tabulka 2.1. Vlastnosti hliníku

Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. At. hmotnost	26,9815386
Krystalová struktura	Plošně kubická	Atomový poloměr	143 pm
Hustota	2700 kg/m <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	121±4 pm
Magnetické chování	Paramagnetický	Van der Waalsův poloměr	184 pm
Tvrdość	2,75	Elektronová konfigurace	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Teplota tání	660,32 °C	Elektronů v hladinách	2,8, 3
Teplota varu	2519 °C	Oxidační číslo	III, II, I
Tlak nasycené páry	100 Pa při 1817 K	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Molární objem	10.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol		
Rychlost zvuku	5000 m/s		Skupenské teplo varu 294,0 kJ/mol
Elektrická vodivost	37,7 × 10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>		Skupenské teplo tání 10,71 kJ/mol
Měrný elektrický odpor	28,74 nΩ.m		Měrná tepelná kapacita 24,2 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost	237 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		

## Výroba

Jelikož hliník je řazen mezi prvky nejvíce zastoupené v zemské kůře, patřila jeho průmyslová výroba do ještě nedávné doby k velmi obtížným procesům.

Je to většinou z toho důvodu, že elementární hliník nelze metalurgicky vyredukovat z jeho rudy jako např. železo koksem ve vysoké peci.

Teprve zvládnutí průmyslové elektrolýzy taveniny kovových rud umožnilo současnou mnohasettunovou roční produkci čistého hliníku.

Při elektrolýze se z taveniny směsi předem přečištěného bauxitu a kryolitu o teplotě asi 950 °C na katodě vylučuje elementární hliník, na grafitové anodě vzniká kyslík, který ihned reaguje s materiálem elektrody za vzniku toxického plynného oxidu uhelnatého, CO [5].

## Aplikace hliníku

Hliník nalézá velké uplatnění především díky své nízké hmotnosti a poměrně značné chemické odolnosti. Po vyválnování do tenké hliníkové folie se s oblibou používá v domácnostech pro balení potravin. V potravinářství zaručuje kvalitu a je nejlepší ochranou proti poškození citlivých a hodnotných výrobků. Má vynikající bariérové vlastnosti, které zabraňují ztrátě cenných vůní a chrání obsah proti světlu, znečištění, kyslíku a vlhkosti.

Hliníková folie se vyznačuje svou pevností, ohebností a rovněž vysokou tepelnou vodivostí. Široce se používá v mnoha průmyslových aplikacích, ve stavebnictví, elektrotechnice, strojírenství, v leteckém a také v automobilovém průmyslu.

Nejdůležitější uplatnění hliníku je ve formě slitin. Mezi nejznámější patří slitina s hořčíkem, manganem a mědí, kterou známe jako dural. Tento materiál oproti samotnému hliníku má značně větší pevnost a tvrdost při zachování velmi malé měrné hmotnosti. Zároveň je i značně odolný proti korozi. Všechny uvedené vlastnosti předurčují dural jako ideální materiál pro automobilový a letecký průmysl, ale můžeme se s ním setkat i při výrobě jízdních kol, lehkých žebříků, výtahů a v podobných aplikacích [4].

## Sloučeniny hliníku a jejich význam

Nejvýznamnější sloučeninou hliníku je oxid hlinitý. Vyskytuje se v několika modifikacích se zcela odlišnými fyzikálně chemickými vlastnostmi.

- Krystalický  $Al_2O_3$  má název korund. K jeho základním vlastnostem patří výrazná tvrdost a chemická odolnost. V přírodě se nachází v řadě různých modifikací. Uměle vyráběný korund nachází uplatnění ve výrobě laserů, osazování hlavic geologických vrtných souprav a u kovoobráběcích nástrojů pro práci s mimořádně odolnými materiály.
- Chemicky připravený oxid hlinitý se označuje názvem alumina. Podle podmínek výroby vykazuje tento materiál různé fyzikální vlastnosti. Základní typy aluminy jsou označovány jako alfa, beta a gama. Alumina nachází uplatnění v chemickém průmyslu jako inertní nosič katalyzátorů v anorganické i organické syntéze.

Příkladem mohou být hydrogenační katalyzátory na bázi elementární platiny, pracující za teplot přes  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku desítek atmosfér.

- Speciálně upravená alumina nanosená v tenké vrstvě na inertním nosiči slouží pro separaci organických sloučenin chromatografií na tenké vrstvě. Tato analytická technika není ekonomicky vůbec náročná. Používá se např. v kontrole průmyslového dělení směsí přírodních barviv a dalších typů sloučenin [6].

## 2.2. Nikl

Nikl (Ni) je typický kovový ferromagnetický, tažný a kujný prvek bílé barvy. Slouží k povrchové ochraně jiných kovů před korozí a je součástí různých slitin. Jako první na světě jej objevil v roce 1751 německý baron Axel Frederik Cronsted při pokusech o izolaci mědi z rudy. Nový prvek pojmenoval podle jeho výskytu v rudě nikelinu. Ještě určitou dobu po objevu niklu někteří chemici zastávali názor, že nikelin je měděná ruda. V roce 1775 Torbern Bergman popsal přesněji povahu niklu a připravil nikl v čistém stavu.



Obrázek 2.2. Nikl

### Výskyt

Jako relativně lehký prvek je nikl v přírodě poměrně hojně zastoupen. V zemské kůře činí jeho průměrný obsah kolem  $100 \text{ mg/kg}$ . V mořské vodě se jeho koncentrace pohybuje na úrovni  $5,4$  mikrogramu v jednom litru. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom niklu přibližně  $700\,000$  atomů vodíku.

V přírodě se s ryzím niklem setkáme pouze ve slitině s železem v železných meteoritech, dopadajících na Zemi z kosmického prostoru. Předpokládá se, že většina niklu přítomného na Zemi je soustředěna v oblasti středu (v zemském jádře) a to právě z analogie s meteority. Nikl má afinitu ke kyslíku, k síře i k arzenu a vytváří dva typy složek. Jedná se o složky primární a sulfidické.



Největším současně těženým nalezištěm niklových rud, odkud pochází ¼ světové produkce niklu, je kanadské Sudbury. Původem těchto rud je obrovský meteorický zásah Země v dávných geologických dobách. Mezi další oblasti s bohatým výskytem niklových rud patří Rusko, Nová kaledonie, Kuba, Austrálie a Indonésie [4].

## Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Nikl se dá velmi dobře leštit, je tažný a dá se kovat, svářet a válcovat na plech nebo vytahovat v dráty. Řadíme ho mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství  $Ni^{+2}$ , existují i sloučeniny  $Ni^{+1}$ . Látky obsahující  $Ni^{+3}$  jsou nestálé a působí silně oxidačně.

Nikl se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, o něco hůře se rozpouští v koncentrovaných kyselinách a kyselinou dusičnou se pouze pasivuje. Za normální teploty je nikl vůči působení vody i vzduchu stálý a proto se používá k povrchové ochraně jiných kovů. V jemně rozptýleném stavu je nikl samozápalný na vzduchu. Vůči působení alkálií je stálý a používá se k výrobě zařízení pro práci s alkalickými hydroxidy [3].

Při mírném žáru je amoniak rozkládán kovovým niklem na dusík a vodík. Má schopnost pohlcovat značné množství vodíku a to za zvýšené teploty. Fyzikální a další vlastnosti niklu jsou uvedeny v následující tabulce 2.2.

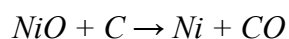
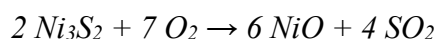
Tabulka 2.2. Vlastnosti niklu

Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. at. Hmotnost	58,6934
Krystalová struktura	Krychlová, plošně kubická	Atomový poloměr	124 pm
Hustota	8,908 kg/m <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	124 pm
Magnetické chování	Feromagnetický	Van der Waalsův poloměr	163 pm
Tvrdost	4,0	Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Teplota tání	1455 °C	Elektronů v hladinách	2, 8, 16, 2
Teplota varu	2913 °C	Oxidační číslo	-I, I, II, III, IV
Tlak nasycené páry	100 Pa při 2154 K	Termodynamické vlastnosti	
Molární objem	6,59.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol		

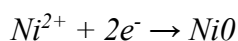
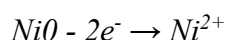
Rychlost zvuku	49000 m/s	Skupenské teplo varu	375 KJ/mol
Elektrická vodivost	$1,4 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	Skupenské teplo tání	17,2 KJ/mol
Měrný elektrický odpor	69,3 nΩ.m	Měrná tepelná kapacita	$26,07 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Tepelná vodivost	$90,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		

## Výroba

Výroba niklu je značně složitá a závisí na použité rudě. Nejdůležitější rudy niklu jsou novokaledonský garnierit a kanadský pyrrhotin s příměsí pentlanditu, který obsahuje přibližně 3 procenta niklu. V konečné fázi se ale většinou získává oxid nikelnatý ( $\text{NiO}$ ), který se dále redukuje koksem za vzniku elementárního niklu:



Výsledný kov však není čistý, a proto se ještě přečišťuje elektrolýzou. Na anodě je znečištěný neboli surový nikl a na katodě se vylučuje již čistý neboli rafinovaný.



Velmi čistý nikl se vyrábí tzv. Mondovým procesem. Je založen na přípravě tetrakarbonylu niklu  $\text{Ni(CO)}_4$  a jeho následném rozkladu. Při této výrobě se může vycházet ze surového niklu získaného oxfordským způsobem, který probíhá při teplotě  $50^\circ\text{C}$  a působením oxidu uhelnatého za obvyčejného tlaku. Tímto způsobem se získá velmi čistý nikl 99,95 %.

K přečišťování niklu se také používá elektrolytická rafinace. Hlavně u surového niklu, který obsahuje platinu. Nikl získaný tímto způsobem je z 99,99 % čistý [5].

## Slitiny niklu

Slitiny niklu jsou obecně pevnější, tvrdší a houževnatější než většina slitin neželezných kovů. Rychle se zpevňují při tváření, z toho vyplývá, že jsou častější mezioperační ohřevy. Dobře reagují s kovy skupiny  $T$  (z technických kovů se nerozpouští jen s  $\text{Hg}$  a  $\text{Pb}$ ). Slitiny niklu se dají dle použití rozdělit:

- Konstrukční slitiny:

**Ni-Mn** → Přísada *Mn* zlepšuje korozní odolnost za vyšších teplot v prostředí se sírou. Příkladem mohou být kontakty zapalovacích svíček.

**Ni-Co** → 4,5% *Co* zvyšuje magnetické vlastnosti, např. permeabilitu. Použití v elektronice a ultrazvukových zařízeních.

**Ni-Be** → Do 1% *Be* lze slitinu precipitačně vytvrzovat až na 1800 MPa. Výroba pružin, forem pro vstřikování plastů a membrán pro teploty až 500 °C. Odlitky se používají v letecké výrobě na palivová čerpadla.

**Ni-Al** → Možnost precipitačního vytvrzení až na 1350 MPa s 4,5% *Al* – pružinový materiál.

**Ni-Si a Ni-Mo** → (cca 10% *Si* nebo až 35% *Mo*) slévárenské slitiny. Odolné vůči horké i studené kyselině sírové. Vytvoření silné pasivační vrstvy na povrchu. Použití v chemickém průmyslu.

**Ni-Cu** → Výborná odolnost proti korozi, dobrá pevnost i houževnatost a tepelná vodivost. Použití v energetice, potravinářství, ve farmaceutickém a chemickém průmyslu a námořní aplikace.

- Slitiny niklu se zvláštními fyzikálními vlastnostmi:

#### **a) slitiny termočláňkové**

*Ni + 10% Cr* – chromel

*Ni-Al-Mn-Si* – alumel

*Ni-Cu-Mn (40-58-2%)* – konstantan

*Ni-Cu-Mn (43-56,5-0,5)* – kopel

#### **b) slitiny odporové**

Základní slitinou je *Ni+20%Cr*, homogenní, tvárná, vhodná k výrobě drátů, tyčí a pasů. Čím je vyšší obsah chromu, tím vyšší je žárupevnost a žáruvzdornost.

Binární slitiny – chromnikl, nichrom, pyrochrom, chronit

#### **c) magneticky měkké slitiny niklu**

binární slitiny - 50%*Ni* + 50%*Fe*, 30%*Ni* + 70%*Fe*

ternární slitiny – 80%*Ni* + 5% *Mo* + *Fe*

- Slitiny žáruvzdorné a žárupevné

Výrazně žáruvzdornější a žárupevnější než železné slitiny. Slitiny na bázi *Ni-Cr-Co* + přísady *Al*, *Ti* popřípadě *Mo*, *W*, *Nb*. Vysoké meze tečení se dosahuje precipitačním vytvrzením fáze *Ni<sub>3</sub>Al* v níž je rozpuštěn titan. Dalšími vyztužujícími fázemi jsou karbidy a karbonitridy. V některých aplikacích se k náhradě velkého množství niklu používá určité procento *Fe*. Ke zvýšení korozní odolnosti postačuje *Mo*. Nejpoužívanějšími slitinami jsou Hastelloy, Inconel, Monel, Invar [6].

## Využití

### Antikoroze ochrana

Kovový nikl se díky dobré stálosti vůči atmosférickým vlivům i vodě často nanáší ve velice tenké vrstvě na povrchy méně odolných kovů, většinou se jedná o železo. Značné odolnosti kovového niklu se využívá při výrobě chemického nádobí, které je možno vystavit účinnům alkalických tavenin jako je hydroxid sodný nebo uhličitán draselný bez výraznějšího poškození.

### Katalyzátory

Jemně rozptýlený elementární nikl (Raneyův nikl) je velmi účinným hydrogenačním katalyzátorem, který působí reakci dvojnásobné vazby mezi uhlíkovými atomy s vodíkem za vzniku jednoduché vazby. Využívá se v potravinářství k výrobě ztužených tuků z rostlinných olejů.

### Galvanické články

Značná část vyrobeného niklu končí v současné době jako surovina pro elektrické články s možností mnohonásobného dobíjení. Nikl-hydridové baterie slouží jako zdroj elektrické energie v mobilních telefonech, přenosných svítilnách a dalších.

Zdroje s vyšší elektrickou kapacitou se používají spíše nikl-kadmiové galvanické elektrické články. Mají velice dobré elektrické vlastnosti a jdou i zpětně dobíjet. Mohou také sloužit jako zdroj elektrického proudu v automobilech a dalších dopravních prostředcích [6].

## 2.3. Molybden

Chemický prvek molybden (Mo), vyizoloval z minerálu molybdenitu oxid dosud neznámého prvku švédský chemik C. W. Scheele roku 1778. P. J. Hjelm připravil z tohoto oxidu kovový molybden redukcí dřevěným uhlím. Název molybden pochází z řeckého pojmenování olova molybdos.

Molybden je kovový prvek 6. skupiny periodické soustavy prvků. Je to stříbrobílý, lesklý a značně tvrdý kov. V práškové formě je znám i v šedé barvě. Praktické využití má jako složka vysoce legovaných ocelí a při výrobě průmyslových katalyzátorů [3].



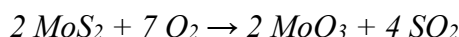
Obrázek 2.3. Molybden

### Výskyt v přírodě a výroba

Na Zemi je molybden vzácný. Jeho obsah se odhaduje přibližně na  $1,5\text{--}8\text{ mg/kg}$  v zemské kůře. V mořské vodě se nachází molybden v koncentraci až  $0,01\text{ mg/l}$ . Ve vesmíru připadá jeden atom molybdenu na  $10\text{ miliard}$  atomů vodíku. V přírodě se molybden nejčastěji vyskytuje v minerálech molybdenit, wulfenit nebo powelit. Molybdenit se těží samostatně nebo se získává při výrobě mědi.

Výroba se provádí redukcí oxidu molybdenového vodíkem ve fluidní peci. Redukce oxidu molybdenového probíhá postupně v jednotlivých teplotních pásmech pece ve třech krocích při teplotách 400 až 1100 °C.

Produktem redukce je práškový molybden, který se slinováním při teplotě 2400 °C převádí do kovové podoby. Oxid molybdenový potřebný k redukcí se připravuje oxidačním pražením molybdenitu při teplotě okolo 700°C:



Z výpražku se těkavý oxid molybdenový odděluje destilací při teplotě 1000 °C, nebo vyluhováním ve vodném roztoku amoniaku. V takovém případě vznikne rozpustný molybdenan amonný, ze kterého hydrolýzou vznikne kyselina molybdenová. Kyselina molybdenová se termickým rozkladem převede na oxid o vysoké čistotě.

Pro technické účely se molybden připravuje aluminotermicky nebo se převede na feromolybden, který nachází uplatnění při výrobě korozivzdorných ocelí. Čistý práškový molybden se připravuje elektrolýzou  $MoO_3$  rozpuštěného při teplotě 1000 °C v tavenině [4].

## **Základní fyzikálně-chemické vlastnosti**

Za normální teploty je na vzduchu stálý a odolný i vůči působení vody. S vodíkem nereaguje a nevytváří žádné hybridy.

Vůči minerálním kyselinám působí poměrně stále. Především oxidačně působící kyseliny pasivují jeho povrch a chrání jej před dalším napadením. Dále je odolný proti roztokům alkalických hydroxidů.

Nejlépe se rozpouští ve směsi koncentrované kyseliny fluorovodíkové a horké koncentrované kyseliny dusičné. Kovy molybdenu se snadno rozkládají alkalickými taveninami například se směsí dusičnanu draselného a hydroxidu sodného. Fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.3.

Tabulka 2.3. Vlastnosti molybdenu

<b>Fyzikální vlastnosti</b>		<b>Atomové vlastnosti</b>	
Skupenství	Pevné	Rel. at. hmotnost	95,96
Krystalová struktura	Plošně centrovaná	Atomový poloměr	139 pm
Hustota	10,28 kg/m <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	154 pm
Magnetické chování	Paramagnetický	Elektronová konfigurace	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
Tvrдость	5,5	Elektronů v hladinách	2, 8, 18, 13, 1
Teplota tání	2622,85 °C	Oxidační číslo	-II, -I, I, II, III, IV, V, VI
Teplota varu	4638,85 °C		
Tlak nasycené páry	100 Pa při 3312 K		
Molární objem	9,38.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Rychlost zvuku	6190 m/s	Skupenské teplo varu	598,0 KJ/mol
Elektrická vodivost	18,7 × 10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>	Skupenské teplo tání	37,48 KJ/mol
Měrný elektrický odpor	53,4 nΩ.m	Měrná tepelná kapacita	24,06 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost	138 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		

## Využití

Základní praktické široké uplatnění molybdenu nalézá zvláště v metalurgii pro výrobu magnetických, rychlořezných a kyselinovzdorných ocelí. Malé množství molybdenu ve slitině značně zvyšuje její tvrdost, korozní a mechanickou odolnost. Z molybdenových ocelí se vyrábějí silně mechanicky namáhané součásti strojů, například geologické vrtné hlavice a hlavně děl. Také se z molybdenu může dělat povrchová vrstva pístních kroužků. V chemickém průmyslu má uplatnění jako materiál pro reaktory, pracující v silně korozním prostředí za vysokých teplot a tlaku. Používá se pro výrobu petrochemických katalyzátorů.

## Sloučeniny

Chemie sloučenin molybdenu je komplikovaná a pestrá. Ve sloučeninách vystupuje v oxidačních stavech II až VI. Vyznačuje se silnou afinitou ke kyslíku, kromě oxidů běžného složení tvoří i přechodné oxidy se zajímavou strukturou -  $Mo_9O_{26}$ ,  $Mo_8O_{23}$  a řadu dalších. Vykazují nízkou rozpustnost, z toho vyplývá, že je poměrně obtížné udržet rozpuštěný molybden kompletně v roztoku po delší dobu.

Pro molybden je typická tvorba tzv. heteropolykyselin, polymerních sloučenin molybdenu, vodíku a kyslíku bez přesného stechiometrického vzorce.

V praxi má technologický význam například sulfid molybdeničitý ( $MoS_2$ ), černá práškovitá sloučenina. Prakticky se můžeme setkat se solemi kyseliny molybdenové  $H_2MoO_4$  – molybdenany, které jsou složkou některých barevných pigmentů a mají uplatnění v analytické chemii [6].



## 2.4. Zinek

Zinek (Zn) byl používán člověkem již od starověku ve starém Egyptě okolo roku 1400 př. n. l.. Používal se ve slitině s mědí jako mosaz, která se získávala tavením mědi se zinkovou rudou. Řekové ji označovali jako kadmia, časem se z tohoto názvu vyvinul název kalamín, což je nejstarší známá zinková ruda.

Čistý zinek se podařilo poprvé připravit ve 13. století v Indii. Další zmínky byly z Číny, kde se v období dynastie Ming používaly zinkové mince. První výroba zinku v Evropě započala na začátku 18. století v Anglii. Velmi rychle se započalo s výrobou také ve Slezsku a Belgii.

Zinek je modrobílý kovový prvek se silným leskem. Slouží jako součást různých slitin. Používá se při výrobě barviv a jeho přítomnost v potravě je nezbytná pro správný vývoj organismu [3].



Obrázek 2.4. Zinek

## Výskyt

Zinek je v zemské kůře bohatě zastoupen. Průměrný obsah činí kolem *70 ppm*. V mořské vodě je jeho koncentrace značně vysoká – *0,01* miligramu v jednom litru a ve vesmíru připadá na jeden atom zinku přibližně *100 milionů* atomů vodíku.

Hlavním minerálem a rudou pro průmyslovou výrobu zinku je sfalerit ( $ZnS$ ), v přírodě se v malém množství vyskytuje další minerál se složením  $ZnS$ , ale v jiné krystalové modifikaci známý jako wurtzit. Mezi další minerály s obsahem zinku patří např. ashoverit, danbait, kalinit, leiteit a přibližně dalších *300* minerálů zinku. Nejvyšší obsah zinku (*73,25 %*) má zinkit. Pro průmyslovou výrobu zinku má dnes rozhodující význam smithsonit.

Velká naleziště zinkových rud, zejména sfaleritu a smithsonitu, se nacházejí v Kanadě, Spojených státech amerických a v Austrálii. Malá množství zinku bývají také přimíšena v železných rudách a při zpracování rud železa ve vysoké peci se hromadí v podobě zinkového prachu z kychtových plynů [4].

## Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Za normální teploty je zinek křehký, tažný a dá se válcovat na plech a zpracovávat na dráty, nad *200 °C* se dá rozetřít na prach. Je snadno tavitelný a patří k nejnáze těkajícím kovům. Tepelná vodivost zinku je *61–64 %* a elektrická vodivost *27 %* vodivosti stříbra. Při teplotách pod *0,875 K* je supravodivý. Patří mezi přechodné prvky. Ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství  $Zn^{+2}$ .

V silných minerálních kyselinách se rozpouští za vývoje plynného vodíku. Na vzduchu je stálý. Rozpouští se v roztocích hydroxidů, vodném amoniaku a za tepla také v chloridu amonném, což je projevem jeho amfoterity. Ve velmi čistém stavu pak rozpouštění v kyselinách ani hydroxidech neprobíhá nebo probíhá velmi pomalu.

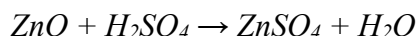
Zinek na vzduchu při zahřátí hoří jasně svítivým modrozeleným plamenem, přičemž vzniká bílý oxid zinečnatý. S halogeny reaguje velmi neochotně a pouze za přítomnosti vlhkosti. Za tepla se slučuje také se sírou a fosforem. S velkým množstvím kovů je zinek neomezeně mísitelný a tvoří slitiny a s některými dokonce sloučeniny. Vlastnosti tohoto prvku jsou uvedeny v tabulce 2.4.

Tabulka 2.4. Vlastnosti zinku

Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. at. hmotnost	65,409
Krystalová struktura	Šesterečná	Atomový poloměr	134 pm
Hustota	7,14 g/cm <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	122 pm
Magnetické chování	Diamagnetický	Van der Waalsův poloměr	139 pm
Tvrdost	2,5	Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Teplota tání	419,53 °C	Elektronů v hladinách	2,8, 18, 2
Teplota varu	906,85 °C	Oxidační číslo	0, I, II
Tlak nasycené páry	100 Pa při 750 K	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Molární objem	9,16.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol		
Rychlost zvuku	3850 m/s		Skupenské teplo varu 114,2 KJ/mol
Elektrická vodivost	16,6 × 10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>		Skupenské teplo tání 7,28 KJ/mol
Měrný elektrický odpor	59,0 nΩ.m		Měrná tepelná kapacita 388 Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost	116 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		

## Výroba

Zinek se z 90 % vyrábí ze svých sulfidických rud. Výroba se prováděla suchým způsobem redukcí oxidu zinečnatého uhlíkem v plynné fázi. Dnes je obvyklejší elektrolytický způsob výroby zinku, který poskytuje kov vysoké čistoty bez nutnosti další rafinace. Suroviny pro elektrolýzu se připravují pražením zinkových rud s chloridem sodným s následným vyluhováním vodou nebo přímým vyluhováním pražené zinkové rudy kyselinou sírovou. Jako loužící činidlo se používá vratný elektrolyt s obsahem kyseliny sírové:



Po kyselém loužení následuje elektrolýza síranu zinečnatého. Pracuje se při teplotě 30-35°C s napětím 3,5V. Vzniklý elektrolyt s obsahem kyseliny sírové se opět používá k loužení praženého rudného koncentráту. Odpadní anodové kaly z elektrolytické výroby zinku jsou zdrojem dalších cenných prvků, zejména platiny a palladia [6].

## Využití zinku a jeho sloučenin

Využití je velmi rozsáhlé. Slouží jako antikorozní ochranný materiál pro železo a jeho slitiny. Jako legující přísada podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku. Má negativní vliv na jejich korozivzdornost. Kovový zinek se může vyskytovat při laboratorní přípravě vodíku.

Zinek má velmi dobré vlastnosti pro výrobu odlitků. Poměrně významné místo patřilo zinku ve výrobě galvanických článků. Ze slitin zinku je nejvýznamnější slitina s mědí. Dalšími významnými slitinami jsou různé druhy bronzů. V menší míře se používá při výrobě klenotnických slitin se zlatem, stříbrem, niklem a mědí. Dále je využíván při výrobě závaží pro vyvažování automobilových kol jako náhrada za toxické olovo. Ze zinku se také razily mince.

V laboratorní praxi je práškový zinek prostředkem k likvidaci rozlité rtuti.

Nejdůležitější ze sloučenin zinku je oxid zinečnatý, který se používá jako katalyzátor vulkanizace v gumárenství a je hlavní součástí dentálního cementu. Chlorid zinečnatý slouží jako tavidlo při pájení kovů. Bromid zinečnatý se používá jako laboratorní činidlo v organické chemii a také jako elektrolyt v zinkobromidových bateriích. Jodid zinečnatý se používá jako stínicí prostředek v průmyslové radiografii. Peroxid zinku byl v minulosti používán jako desinfekční prostředek a v dnešní době se vyskytuje v pyrotechnice. Molybdenan zinečnatý, chroman zinečnatý a fosforečnan zinečnatý jsou jako inhibitory koroze součástí antikorozních přípravků. Hydroxid zinečnatý slouží k přípravě chirurgických obvazů [5].

## 2.5. Kobalt

Kobalt (Co) je feromagnetický, namodralý, tvrdý kov. Používá se v metalurgii pro zlepšování vlastností slitin, při barvení skla, keramiky a je důležitý i biologicky.

První zmínky o kobaltu se dozvídáme z doby 2600 př. n. l. z egyptských archeologických nálezů. Jednalo se o keramiku a skleněné perly, které byly barveny kobaltovou modří do modra. Název má základ v německém pojmenování skřítků Koboltů. Přítomnost kobaltu totiž zhoršovala kvalitu a zpracovatelnost vytěžených niklových rud a kobaltové příměsi i více ohrožovaly zdraví. Později se označení omezilo pouze na rudy, které se daly obtížně hutnický zpracovat a barvily sklo na modro. Roku 1735 objevil švédský chemik Georg Brandt kov, který byl součástí těchto rud a nazval jej kobalt rex. O několik let později T. O. Bergman dokázal, že jde o nový prvek.



Obrázek 2.5. Kobalt

### Výskyt v přírodě

Zastoupení kobaltu na Zemi i ve vesmíru je výrazně nižší. Průměrný obsah v zemské kůře je kolem 25 mg/kg. V mořské vodě se jeho koncentrace pohybuje na úrovni

0,27 miligramu v jednom litru. Ve vesmíru připadá na jeden atom kobaltu přibližně 15 milionů atomů vodíku.

V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu. Přírodní kobalt je ze 100 % tvořen izotopem a uměle bylo připraveno dalších 21 nestabilních izotopů kobaltu. Důležité nerosty kobaltu jsou smaltin, linnaeit, carrollit a kobaltin, ale největší praktický význam pro průmyslovou výrobu kobaltu mají heterogenit a erytrit. Mezi další minerály kobaltu patří glaukodot, skutterudit nebo safflorit. Nejvyšší obsah kobaltu ze všech nerostů má kobaltpentlandit.

Perspektivní zdroje kobaltu jsou hlubokomořské polymetalické konkrce a kobaltonosné kůry na dně Tichého a Indického oceánu. Největší zásoby rud jsou v Rusku, Austrálii, Demokratické republice Kongo, Číně a Zambii. V roce 2005 se vytěžilo 22 000 tun kobaltových rud [3].

## **Základní fyzikálně-chemické vlastnosti**

Kobalt lze charakterizovat jako typický kovový prvek, stříbrolesklý s modrým nádechem. Má výraznou pevnost a tvrdost. Kobalt je feromagnetický do teploty 1000 °C, nad touto své vlastnosti ztrácí. Bod při němž ztrácí feromagnetické vlastnosti se nazývá Curieův bod. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství  $Co^{+II}$  a  $Co^{+III}$ , ojediněle se můžeme setkat i s  $Co^{+I}$ ,  $Co^{+IV}$  a v oxidačním stavu  $Co^{+V}$ .

V přírodě se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. První je stabilní za obvyčejné teploty a v ní je těsné uspořádání v hexagonální mřížce. Druhá modifikace je stabilní nad teplotou 417 °C a kobalt v ní zaujímá uspořádání atomů v plošně centrované kubické mřížce.

Vůči vzduchu a vodě je stabilní. V jemně rozptýleném stavu je kobalt samozápalný. Ve zředěných kyselinách, jako např. kyselina dusičná, se rozpouští, ale velmi pomalu. Za vysokých teplot se přímo slučuje s řadou prvků. Vlastnosti kobaltu shrnuje tabulka 2.5.

Tabulka 2.5. Vlastnosti kobaltu

Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. At. hmotnost	58,933195
Krystalová struktura	Šesterečná	Atomový poloměr	125 pm
Hustota	8,90 kg/dm <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	126 pm
Magnetické chování	Feromagnetický	Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Tvrdost	5,0	Elektronů v hladinách	2, 8, 15, 2
Teplota tání	1495 °C	Oxidační číslo	-I, I, II, III, IV, V
Teplota varu	3100 °C		
Tlak nasycené páry	100 Pa při 2165 K		
Molární objem	6,67.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Rychlost zvuku	4720 m/s	Skupenské teplo varu	382,0 KJ/mol
Měrný elektrický odpor	62,4 nΩ.m	Skupenské teplo tání	16,3 KJ/mol
Tepelná vodivost	100 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Měrná tepelná kapacita	421 Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

## Výroba a využití

Pro výrobu kobaltu tvoří základ míšně. Získávají se při hutnickém zpracování rud mědi, niklu a olova obsahujících arsen. Z míšně se vyráběly oxidy kobaltu, které sloužily při výrobě kobaltových barev. V současnosti se vyrábí kovový kobalt.

Čistý kobalt je na přípravu velice náročný. Postupuje se tak, že se rudy kobaltu nebo míšně pražením převedou na směs oxidů a arseničnanů. Tato směs se rozpustí v kyselině chlorovodíkové a sulfanem se srazí olovo, měď a další těžké kovy. Po oxidaci chlorem se srazí arsen a železo uhličitanem vápenatým jako hydroxid železitý a arseničnan vápenatý. Přidá se chlorové vápno a dochází nejdříve ke sražení kobaltu před niklem. Díky tomu zůstane nikl přítomen v roztoku a kobalt, který je nyní přítomen v podobě svého oxidu se může od stop niklu ještě několikrát přechistit. Nakonec dochází k redukci koksem nebo uhlím a získá se kovový kobalt.

Kovový kobalt se využívá v metalurgii k legování oceli (zlepšuje řezivost, zvyšuje magnetičnost a v menší míře i pevnost oceli), některých slitin hliníku (vylepšuje pevnostní

i plastické vlastnosti) a k výrobě feromagnetických slitin. Práškový kobalt je součástí slinutých karbidů. Slitina kobaltu se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem modré zlato. Sloučeniny kobaltu se používají při výrobě smaltů, barviv a ve sklářském a keramickém průmyslu, uhličitan kobaltnatý je nejsilnější keramické barvivo. Řada dalších sloučenin nalézá uplatnění jako analytická činidla a jako katalyzátory některých chemických reakcí [5].

## Sloučeniny

Kobalt tvoří řadu sloučenin, ve kterých vystupuje v oxidačním stavu II a III. Sloučeniny jednomocného a čtyřmocného kobaltu jsou méně obvyklé. Dvoumocný kobalt má své charakteristické, syté zbarvení. Za normální teploty červené, růžové a zahříváním se mění na modrou. Řada sloučenin dvoumocného kobaltu má i jiné zbarvení. Trojmocný kobalt má sklon k tvorbě stabilních komplexních sloučenin. Dvoumocný kobalt tvoří méně početné a nestabilní komplexní sloučeniny.

Kvalitativní důkaz kobaltu v roztoku je možné provést dusitanem draselným  $KNO_2$  za vzniku žluté sraženiny komplexní soli  $K_3[Co(NO_2)_6]$ . Kvantitativní stanovení kobaltu se provádí komplexometrickou titrací na indikátor brompyrogallolová červeň [6].



## 2.6. Zirkonium

Zirkonium (Zr) jako první na světě objevil v roce 1789 Martin Heinrich Klaproth. Nalezl jej rozkladem minerálu jargonu ze Srí Lanky. Teprve v roce 1824 Jöns Jacob Berzelius provedl první úspěšný pokus o izolaci elementárního zirkonia. Jeho produkt nebyl dokonale čistý a skutečně čisté elementární zirkonium bylo získáno až v roce 1914.

Zirkonium je kovový prvek šedé až stříbřitě bílé barvy, odolný proti korozi. Hlavní uplatnění nalézá v jaderné energetice, protože vykazuje velmi nízký účinný průřez pro zachyt neutronů. Také je složkou různých slitin a protikorozních ochranných vrstev [3].



Obrázek 2.6. Zirkonium

### Výskyt

Zastoupení zirkonia v zemské kůře je hojné, obsah se odhaduje na  $165\text{--}220\text{ mg/kg}$ . V mořské vodě je díky své chemické stálosti přítomno pouze v koncentraci  $0,000022\text{ mg/l}$ . Ve vesmíru připadá jeden atom zirkonia na 1 miliardu atomů vodíku.

V přírodě se zirkonium vyskytuje pouze ve formě sloučenin. Nalézáme jej v řadě minerálů. Mezi nejvýznamnější patří křemičitan zirkon, oxid zirkonia baddeleyit. Mezi

hlavní oblasti těžby minerálů a hornin zirkonia patří Austrálie, Indie, Brazílie, Rusko a USA. Kromě toho jsou k získávání zirkonia často průmyslově využívány i rudy titanu jako ilmenit a rutil [4].

## Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Zirkonium se vyznačuje velmi vysokou afinitou ke kyslíku. Jemně rozptýlený kov může na vzduchu samovolně vzplanout, obzvláště za vysoké teploty. V kusové podobě je však na vzduchu stálý. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství  $Zr^{+4}$ , ale známe i sloučeniny  $Zr^{+3}$  a  $Zr^{+2}$ .

Je supravodičem I. typu za teplot pod  $0,70\text{ K}$ . Vyznačuje se mimořádnou chemickou stálostí. Pro jeho rozpouštění je nejúčinnější kyselina fluorovodíková nebo její směs s jinými minerálními kyselinami. Vlastnosti chemického prvku zirkonia jsou uvedeny v tabulce 2.6.

Tabulka 2.6. Vlastnosti zirkonia

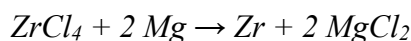
Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. at. hmotnost	91,224
Krystalová struktura	Šesterečná	Atomový poloměr	160 pm
Hustota	6,52 g/cm <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	175 pm
Magnetické chování	Paramagnetický	Elektronová konfigurace	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
Tvrdost	5,0	Elektronů v hladinách	2, 8, 18, 10, 2
Teplota tání	1854,85 °C	Oxidační číslo	II, IV
Teplota varu	4408,85 °C		
Tlak nasycené páry	100 Pa při 3197 K		
Molární objem	14,02.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Rychlost zvuku	3800 m/s	Skupenské teplo varu	573,0 KJ/mol
Elektrická vodivost	2,36 × 10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>	Skupenské teplo tání	14,0 KJ/mol
Měrný elektrický odpor	421 nΩ.m	Měrná tepelná kapacita	25,36 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost	22,6 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		

## Výroba

Výroba čistého zirkonia je velice nákladná. Při výrobě nelze použít běžné metalurgické postupy jako redukce vodíkem nebo uhlím. Většina přírodních surovin zirkonia je kontaminována hafniem, které vykazuje velmi podobné chemické vlastnosti a separace těchto příbuzných prvků je značně obtížná.



Frakční destilací se poté oddělí chlorid železitý, který vzniká z příměsí železa, vyskytujících se prakticky ve všech přírodních materiálech. Dále následuje redukce hořčíkem v inertní argonové atmosféře při teplotě kolem 800 °C.



Po vzniku touto reakcí obsahuje zirkonium zbytky chloridu hořečnatého a kovového hořčíku, které se odstraňují působením kyseliny chlorovodíkové. Takto připravené zirkonium obsahuje stále ještě kolem 1% hafnia. Pro využití v jaderné energetice je třeba toto hafnium oddělit a tento krok zvyšuje přibližně 10krát cenu výsledného, hafnia prostého, zirkonia [6].

## Použití

V současné době je přibližně 90 % světové produkce čistého zirkonia používáno při výrobě elektrické energie v jaderných elektrárnách. Zirkonium se v živých organizmech chová zcela inertně, proto slouží jeho slitiny pro výrobu implantátů, kloubních náhrad a podobných aplikací. Velké uplatnění nacházejí slitiny zirkonia v antikorozi ochraně kovů především v chemickém průmyslu, tam také slouží i k výrobě vysoce tepelně a korozně namáhaných chemických reaktorů, vakuových aparatur a tepelných výměníků. Zápalných vlastností jemně práškového zirkonia se využívá při výrobě zápalných bomb pro vojenské účely.

## Sloučeniny

Nejvýznamnější sloučeninou je oxid zirkoničitý. Krystalizuje v krychlové soustavě a je velmi významným minerálem zirkonia. V současné době se vyrábí i synteticky. Důvodem je jeho velmi významná podobnost s diamantem, především vysoký index lomu světla, jen o málo nižší než u skutečného diamantu. Má tvrdost 6,5 a nejvýznamnější rozdíl je v hustotě těchto dvou materiálů. Diamant má výrazně nižší hustotu než oxid zirkoničitý.

Technologicky velmi významná je keramika na bázi oxidu zirkoničitého. Ve sklářském a slévárenském průmyslu patří tavicí nádoby a vystýlky tavicích pecí vyrobené ze zirkonoxidové keramiky k nejkvalitnějším [5].

## 2.7. Měď

Chemický prvek měď (Cu) je ušlechtilý kovový prvek načervenalé barvy, který je známý již od starověku. V období Římské říše se měď těžila hlavně na Kypru. Dostala název Cypriun a později se zkrátil na cuprum. Vyznačuje se velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí, mechanicky se dobře zpracovává a je odolný proti atmosférické korozi. Je základní součástí řady slitin a velmi důležitý pro elektrotechniku [3].



Obrázek 2.7. Měď

### Výskyt

Měď se v zemské kůře nachází vzácně. Její obsah se odhaduje okolo  $55 - 70 \text{ ppm}$  (mg/kg). V mořské vodě je její koncentrace pouze na úrovni  $0,003 \text{ miligramu}$  v jednom litru. Ve vesmíru připadá na jeden atom mědi přibližně  $1 \text{ miliarda}$  atomů vodíku.

Ryzí měď se v přírodě nenachází, vyskytuje se tedy převážně ve sloučeninách. Nejčastěji ji nacházíme ve formě sulfidů mezi něž patří například chalkosin, bornit nebo chalkopyrit. Dalšími významnými minerály jsou kuprit, malachit a jemu velice podobný azurit.

Největšími světovými producenty mědi jsou Peru, Chile a USA v Novém Mexiku a Utahu. Významná ložiska měděných rud se nalézají také v Zairu, Kanadě, Zambii, Polsku a Kazachstánu [5].

## **Základní fyzikálně-chemické vlastnosti**

Typický kovový prvek je měkký, tažný a houževnatý. Ve vlhkém prostředí se působením kyslíku, oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti pokrývá tenkou vrstvičkou, která se nazývá měděnka. Měď se přímo slučuje s halogeny, kyslíkem, sírou, tellurem a selenem. S ostatními prvky se slučuje nepřímo.

Měď se dobře rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vývoje oxidu dusnatého, v koncentrované kyselině dusičné za vývoje oxidu dusičitého, v koncentrované kyselině sírové za vzniku oxidu siřičitého a v koncentrované kyselině selenové. V neoxidujících kyselinách se nerozpouští. V roztocích alkalických kyanidů se rozpouští za vývoje vodíku. Měď také velmi ochotně reaguje s kyselinou disírovou a s koncentrovanou kyselinou octovou. V čistém stavu vede velmi dobře elektrický proud a po stříbře má druhou nejlepší vodivost ze všech kovových prvků za normální teploty. Při velmi malém obsahu nečistot se vodivost výrazně snižuje. Zároveň je také výborným vodičem tepla, dále je velmi tažná a kujná a i proto se z ní vyrábí vodiče elektrického proudu. Čistá kovová měď je měkká, z toho důvodu se v praxi používají její slitiny s prvky.

Tabulka 2.7. Vlastnosti mědi

Fyzikální vlastnosti		Atomové vlastnosti	
Skupenství	Pevné	Rel. at. hmotnost	63,546
Krystalová struktura	Plošně centrovaná	Atomový poloměr	128 pm
Hustota	8,94 g/cm <sup>3</sup>	Kovalentní poloměr	132 pm
Magnetické chování	Diamagnetický	Van der Waalsův poloměr	140 pm
Tvrdost	3,0	Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Teplota tání	1084,62 °C	Elektronů v hladinách	2,8, 18, 1
Teplota varu	2562 °C	Oxidační číslo	I, II, III, IV
Tlak nasycené páry	100 Pa při 1850 K	<b>Termodynamické vlastnosti</b>	
Molární objem	7,11.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol		
Rychlost zvuku	3810 m/s		
Elektrická vodivost	58,108 × 10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>		
Měrný elektrický odpor	16,78 nΩ.m		
Tepelná vodivost	386 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		
		Skupenské teplo varu	307,0 KJ/mol
		Skupenské teplo tání	13,0 KJ/mol
			24,440
		Měrná tepelná kapacita	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

## Výroba

Hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu jsou sulfidické rudy, které jsou poměrně bohaté na železo. Obsah mědi se v nich pohybuje kolem 1 %. Vytěžená ruda se proto nejprve drtí a koncentruje a z toho vyplývá, že obsah mědi stoupne na 15 až 20 %. Výroba mědi ze sulfidických rud se provádí ve třech základních krocích.

1. První krok je pražení, jehož podstatou je odstranění co největšího množství síry z rudy a převedení co největšího množství sulfidů na oxidy. Oxidy arsenu a antimonu při pražení vytěkají. Jestliže klesne obsah síry v rudě natolik, že na jeden atom mědi připadá přibližně jeden atom síry, následuje druhý krok.
2. Ve druhém kroku probíhá tavení na měďný kamínek v plamenných nebo šachtových pecích za přidání koksu truskových přísad při teplotě 1400 °C, aby se odstranil sulfid železnatý. Při tomto pochodu přechází oxid měďnatý v sulfid a

sulfid železnatý reaguje s oxidem křemičitým na křemičitan železnatý. Sulfid měďný, který při této reakci vzniká, se spolu s dalšími sloučeninami usazuje na dně taveniny jako měděný kamínek. Po odstranění velkého množství sulfidu železnatého z rudy následuje krok poslední.

3. Třetí krok se označuje jako pražení s dmýcháním nebo besemerace mědi. Měděný kamínek se zpracovává na surovou měď a provádí se výhradně dmýcháním v konvertoru. Tento způsob výroby spočívá v kombinaci pochodu pražně redukčního a pochodu pražně reakčního. Roztavený měděný kamínek se vleje do konvertoru, který obsahuje zásaditou nebo kyselou vyzdívku a vhání se stlačený vzduch. Zbytky sulfidu železnatého přecházejí na oxid a vytváří strusku. Probíhá oxidace sulfidu měďného na oxid měďnatý, který energicky reaguje se sulfidem měďným na kovovou měď.

Surová měď se čistí elektrolyticky. Anodou je surová měď a katodu tvoří čistá měď. Nečistoty, které se hromadí v okolí anody jako anodické kaly jsou cenným zdrojem stříbra, zlata a dalších těžkých kovů [6].

## **Využití mědi a jejích sloučenin**

Měď patří mezi nejdůležitější technické kovy a její využití je rozsáhlé. Měď je použita jako složka řady slitin. Pro svou dobrou tepelnou a elektrickou vodivost se používá k výrobě elektrických vodičů a trubkovnic ve výměnících tepla. Velký význam má měď ve fotovoltaice, kde je jednou ze složek moderních tenkovrstvých fotoelektrických článků CIGS, které se využívají ke konstrukci trubicových fotoelektrických panelů.

Sloučeniny mědi mají také široké uplatnění. Používají se k výrobě pigmentů, smaltů, katalyzátorů, umělých vláken, agrochemikálií a jako laboratorní činidla

Nejpoužívanější sloučeninou je síran měďnatý neboli modrá skalice. Její použití nachází uplatnění jako prostředek k moření dřeva a osiva, jako algicid k likvidaci řas, k odstraňování mechů a lišejníků a ke konzervaci preparovaných živočichů. Směs modré skalice s vápenným mlékem se používá velmi dlouhou dobu k ochraně vinné révy před plísňovým onemocněním. Další uplatnění má jako součást elektrolytu při galvanickém poměďování a jako desinfekční prostředek v akvaristice a v chovech drobného



hospodářského zvířectva. Dále známe sloučeniny jako je oxid měďnatý, uhličitán měďnatý, hydroxid měďnatý a mnoho dalších [4].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Šíření tepla v tuhých látkách

Matematickým základem všech metod zjišťování termofyzikálních parametrů je tepelná rovnice respektující tepelnou bilanci a také charakter termofyzikálních parametrů materiálu vyšetřovaného objektu za konkrétních fyzikálních podmínek. Tuhá izotropní tělesa bez vnitřních zdrojů nebo absorpentů tepla a za předpokladu, že termofyzikální parametry jejich materiálu jsou konstanty nezávislé na teplotě, tepelná rovnice nestacionární vedení tepla [7], resp. dynamická tepelná rovnice nabývá tvar

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = 0 \quad \text{a} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = 0 . \quad (3.1.)$$

Její řešení vyžaduje výběr souřadnicového systému, který nejlépe odpovídá geometrii zkoumaného problému a identifikaci nezávislých proměnných, které determinují teplotní pole ve vyšetřovaném objektu jako funkci místa a času  $T = T(\vec{r}, t)$ . V Kartézské soustavě souřadnic má tepelná rovnice 1 tvar

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3.2.)$$

kde

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} = \text{const} \quad (3.3.)$$

je teplotní vodivost  $\alpha [m^2.s^{-1}]$ ,  $c_p [J.kg^{-1}.K^{-1}]$  je specifická tepelná kapacita a  $\rho [kg.m^{-3}]$  je měrná hmotnost vyšetřovaného materiálu,  $k [W.m^{-1}.K^{-1}]$  je tepelná vodivost.

### 3.2. Teoretická východiska k měření tepelných parametrů pevných látek pomocí modelu soustředěné tepelné kapacity

Tepelné a mechanické vlastnosti pevných látek hrají důležitou roli v procesu optimalizace materiálů. A to zejména v případě kompozitů, betonu, polymerů, ocelí, skel a keramiky. Stanovení základních tepelných hodnot, jako je tepelná vodivost  $k$ , teplotní vodivost  $\alpha$  a měrná tepelná kapacita  $c_p$  pokrývají široké spektrum experimentálních metod založených na přímých nebo nepřímých měřeních [8].

Budeme vycházet z diferenciální rovnice:

$$m.c_p \frac{dT}{dt} = -h.S.(T - T_\infty) \quad (3.4.)$$

Přičemž platí:

$$m = \rho.V = \rho.S.L, \quad (3.5.)$$

kde  $\rho$  je hustota vzorku,  $L$  je tloušťka vzorku a  $S$  je efektivní chladičová plocha. V našem případě se vzorek ochladí na obou stranách, a tak se může psát:

$$S = S_{\text{Stop}} + S_{\text{Slover}} = 2S. \quad (3.6.)$$

Po integraci se následně získá vztah:

$$\int_0^t \frac{\rho S L c_p dT}{(T - T_\infty)} = -2h.S. \int_0^t dt \quad (3.7.)$$

$$T = [\rho S L c_p \ln(T - T_\infty)]_0^t = [-2h S t]_0^t \quad (3.8.)$$

Pokud jsme si stanovili:

$$\tau = \frac{\rho.c_p.L}{2.h_t} \quad (3.9.)$$

kde  $h_t$  je celkový součinitel prostupu tepla,

pak:

$$[(T - T_\infty)]_0^t = [e^{-t/\tau}]_0^t \quad (3.10.)$$

Finální vztah pro časovou závislost teploty má potom tvar:

$$T = [(T - T_{\infty})]_{\theta}^t \exp(-t / \tau) + T_{\infty}. \quad (3.11.)$$

Vztah mezi  $k$ ,  $c_P$  a  $\alpha$  má tvar:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_P, \quad (3.12.)$$

kde  $k$  je tepelná vodivost vzorku,  $\alpha$  je vodivost,  $c_P$  je měrná tepelná kapacita a  $\rho$  je hustota vzorku.

Platnost modelu je ověřena pomocí Biotova čísla (Bi) ve formě:

$$Bi = \frac{h_t L}{2k} \ll 1. \quad (3.13.)$$

Kde:

$$h_t = h_c + h_r \quad (3.14.)$$

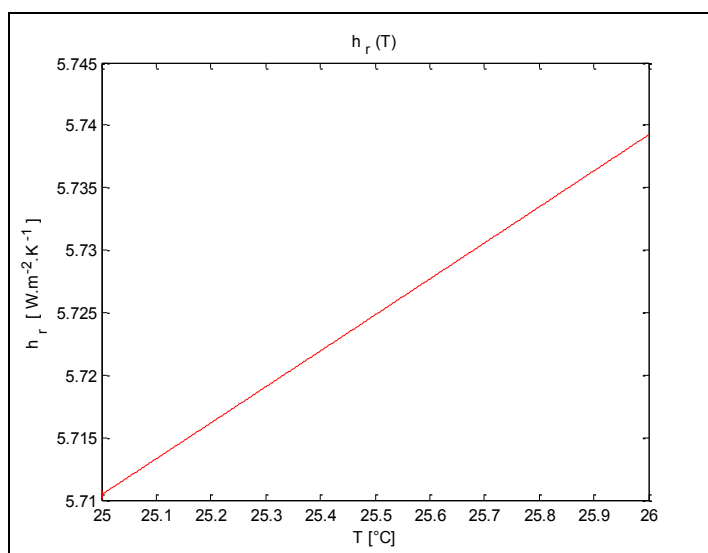
představuje tzv. kombinovaný součinitel přestupu tepla konvekcí se součinitelem  $h_c$  a záření s koeficientem  $h_r$  [9].

V případech, kdy je teplotní rozdíl mezi chladnoucím tělesem a jeho okolím velmi malý, kombinovaný koeficient prostupu tepla  $h$  lze považovat za konstantu, která není závislá na teplotě, respektive na čase. Integrace rovnice (3.7.) poté, při počáteční podmínce (3.13.), dává jednoznačné analytické řešení ve tvaru teplotní funkce (3.11.), avšak s relaxačním časem:

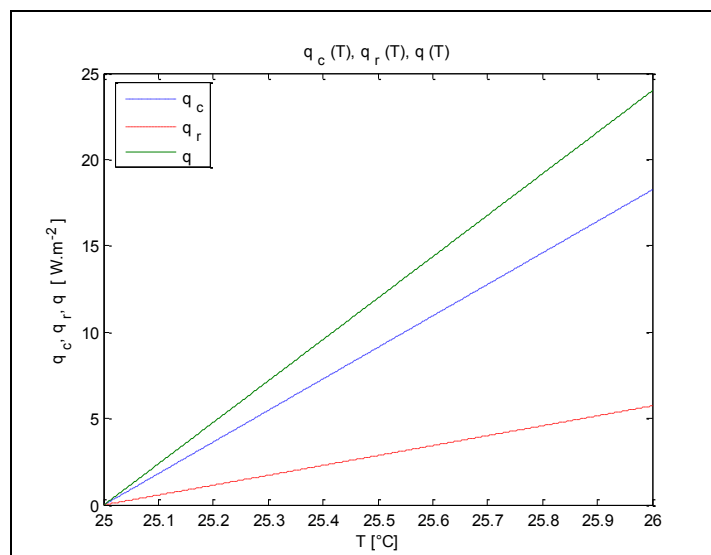
$$\tau = \frac{\rho c_p L}{h_t}. \quad (3.15.)$$

Na obrázku 3.1. je uvedena simulovaná teplotní závislost koeficientu radiačního prostupu tepla přes povrch planparalelní desky s konstantním koeficientem emisivity  $\varepsilon = 0,95$ , která chladne při konstantní teplotě okolního vzduchu  $T_{\infty} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , s maximálním teplotním rozdílem  $\theta_{max} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a koeficientem konvektivního prostupu tepla  $h_c = 10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ . Analýza výsledků simulace ukázala, že koeficient radiačního prostupu tepla je na sledovaném teplotním intervalu 25-26  $^{\circ}\text{C}$  prakticky lineární funkcí teploty s rostoucím trendem. Hodnota koeficientu  $h_r$  se přitom na sledovaném teplotním intervalu nezmění více než o 0,5 %, proto ji - s ohledem na přibližně 5 % - ní přesnost modelu - lze aproximovat jejím aritmetickým průměrem nebo mediánem, který je méně citlivý vůči vybočujícím i extrémním hodnotám [10].

Prakticky už i při pokojových teplotách a poměrně velmi malých teplotních rozdílech mezi chladnoucím tělesem a jeho okolím je hodnota hustoty radiačního tepelného toku (obr. 3.2. - přerušovaná čára) oproti hustotě tepelného toku konvektivního prostupu tepla (obr. 3.2. - přerušovaná čára s tečkami) nezanedbatelně velká. Radiační tepelný tok má v daném případě v průměru až více než 23,88 % - ní podíl na celkovém odvodu tepla z povrchu tělesa. Při popisu procesu ochlazování je proto obvykle nezbytné brát v úvahu jak konvektivní, tak i radiační mechanismus přenosu tepla a počítat s kombinovaným charakterem tepelných interakcí tělesa s okolím, což mnohem přesněji odpovídá makroskopicky popisu procesů tepelné výměny jako je to při aplikaci jednoduchého exponenciálního modelu prvního řádu, který radiaci zanedbává [11].



Obr. 3.1. Teplotní závislost koeficientu radiačního prostupu tepla [12]



Obr. 3.2. Grafická závislost hodnoty hustoty radiačního tepelného toku [12]

S narůstajícími teplotními rozdíly mezi chladnoucím tělesem a jeho okolím se možnost sblížení koeficientu radiačního prostupu tepla konstantní hodnotou již definitivně ztrácí. Při vyšších teplotách a teplotních rozdílech se začíná projevovat i teplotní závislost koeficientu konvektivního prostupu tepla. Výrazněji se tedy projevuje také teplotní závislost úhrnného koeficientu prostupu tepla, který častokrát bývá poměrně komplikovanou funkcí řady faktorů. Tyto přitom závisí na konkrétní situaci, například od drsnosti a emisivity povrchu chladnoucího tělesa, typu proudění v okolním prostředí, jeho fyzikálních vlastností, podmínek na hranici tělesa s tekutinou a v tekutině samotné a podobně.

Při vyšších teplotách se může projevit i teplotní závislost ostatních fyzikálních parametrů soustředěných v relaxačním čase, který takto ztrácí charakter konstantní veličiny [12].

V procesu chlazení vzorku není konstantní relaxační doba v celém rozsahu měření. Chceme-li vyhodnotit tento proces, musíme zvolit správný interval, kde je  $\tau$  přibližně konstantní. Z rovnice (3.14.) můžeme získat vztah:

$$\tau = -t/\ln\varphi, \quad (3.16.)$$

kde:

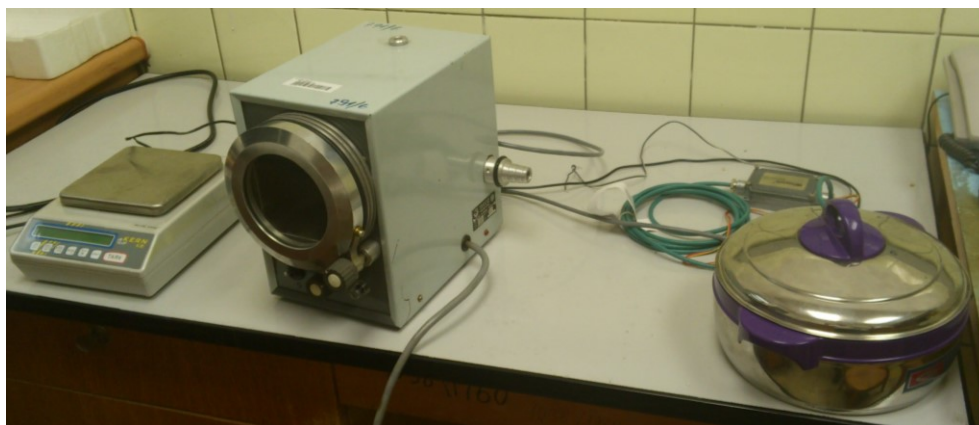
$$\varphi = [(T - T_{\infty}) - (T(0s) - T_{\infty})]. \quad (3.17.)$$

Vztah (3.17.) umožňuje nastavit správný, téměř konstantní interval z jeho časové závislosti.

### 3.3. Schéma aparatury metody soustředěné tepelné kapacity

Z tepelných vlastností jsem pomocí poklesu teploty vzorku, chladnoucího převážně v nekonduktivním režimu, určil tepelnou a teplotní vodivost, měrnou tepelnou kapacitu a celkový koeficient přestupu tepla do okolí. Tato problematika byla sledována v pracích [13, 14, 15].

Princip spočívá v zahřátí vzorku v termostatu nad teplotou okolí a to cca  $50^{\circ}\text{C}$ . Vzorek se následně vloží do adiabatické komory vybavené pyrosenzorem, která se poté uzavře. Pomocí počítače se automaticky spustí načítání časových změn teploty vzorku, které je nastaveno na 5 až 10 minut. Následuje zpracování dat.



Obr. 3.3. Měřicí aparatura, pec, váhy

Po dosažení maximální teploty na snímači se spustí automatický záznam dat do počítače. Získávám tedy soubor se dvěma sloupci, kde jsou uvedeny v jednom sloupci hodnoty času a ve druhém teplota. Teplota je snímána s časovým rozestupem cca  $0,016\text{s}$ . Vzhledem k tomu, že teplotní snímač má citlivost  $0,1^{\circ}\text{C}$ , vznikají nám při vzorkování tzv. hazardní stavy, kdy se při přechodu mezi hodnotami objevují obě, kvůli čemuž dostáváme relativně zašuměný signál. Toto se projevuje zvláště u nižších hodnot, kdy se teplota

vzorku přibližuje teplotě okolí a její hodnota klesá výrazně pomaleji, než na začátku měření.

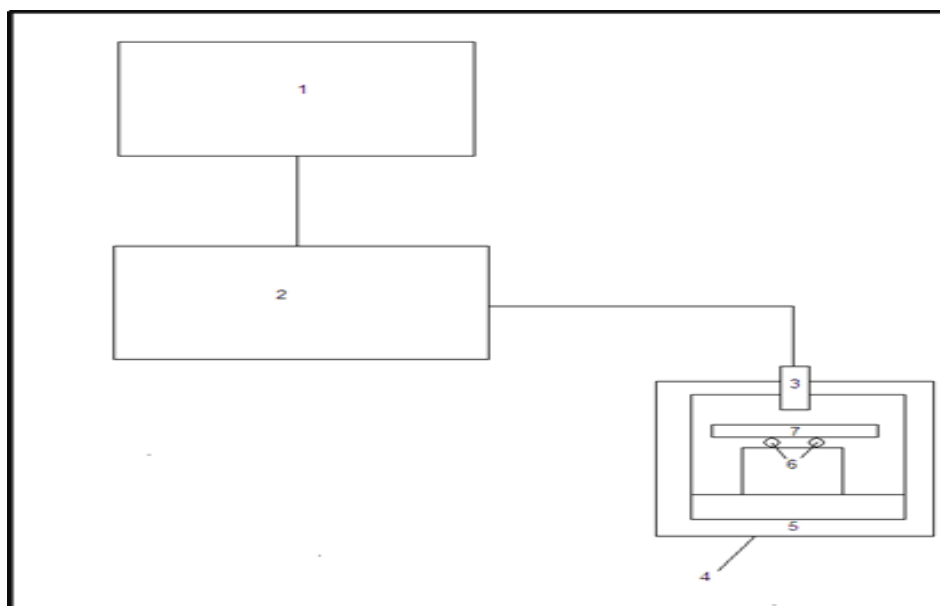


Obrázek 3.4 Otevřená adiabatická komora s měřeným vzorkem. Vedle položeno víko s pyrosenzorem připojeným k PC

Požadavky na vzorky:

- jemně broušené, případně leštěné
- tloušťka vzorku by měla být co nejmenší z důvodu tepelné vodivosti materiálu (čím menší vodivost, tím menší tloušťka)
- povrch vzorků musí být nastříkaný matným černým lakem (emisivita).

Schéma použité aparatury měření:



Obrázek 3.5. - Blokové schéma zapojení měřící aparatury

kde:

1 PC

2 Elektronika pyrometru

3 Pyrosenzor

4 Adiabatická komora

5 Tepelná izolace

6 Podložky na uložení vzorku

7 Vzorek

### 3.4. Příprava vzorku

Změřil jsem rozměry vzorku, hmotnost a vypočítal hustotu.

Měřený vzorek jsem položil na párátka a pokryl jeho povrch černým matným lakem z jedné strany.

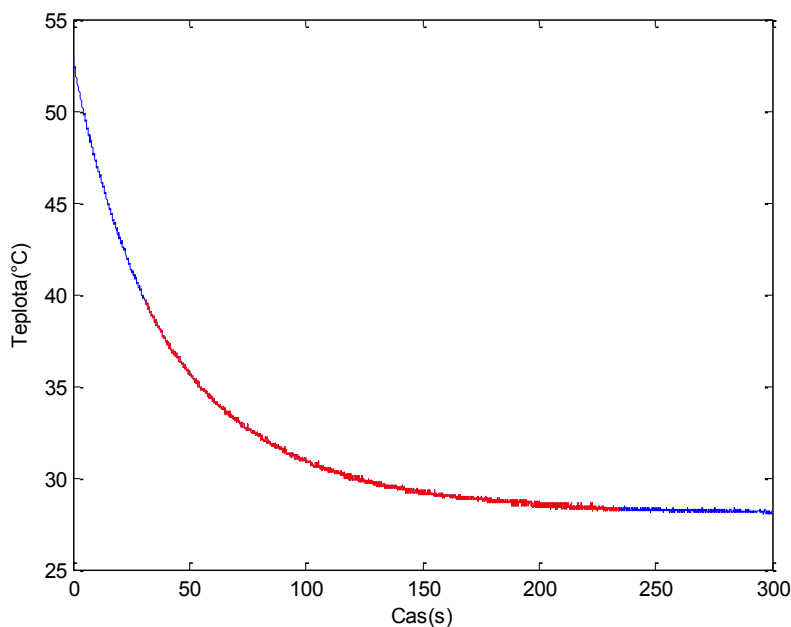
Zhruba po 10 minutách jsem vzorek obrátil (lak musí být suchý) a pokryl i druhou stranu černým matným lakem.



## 3.5. Postup zpracování dat

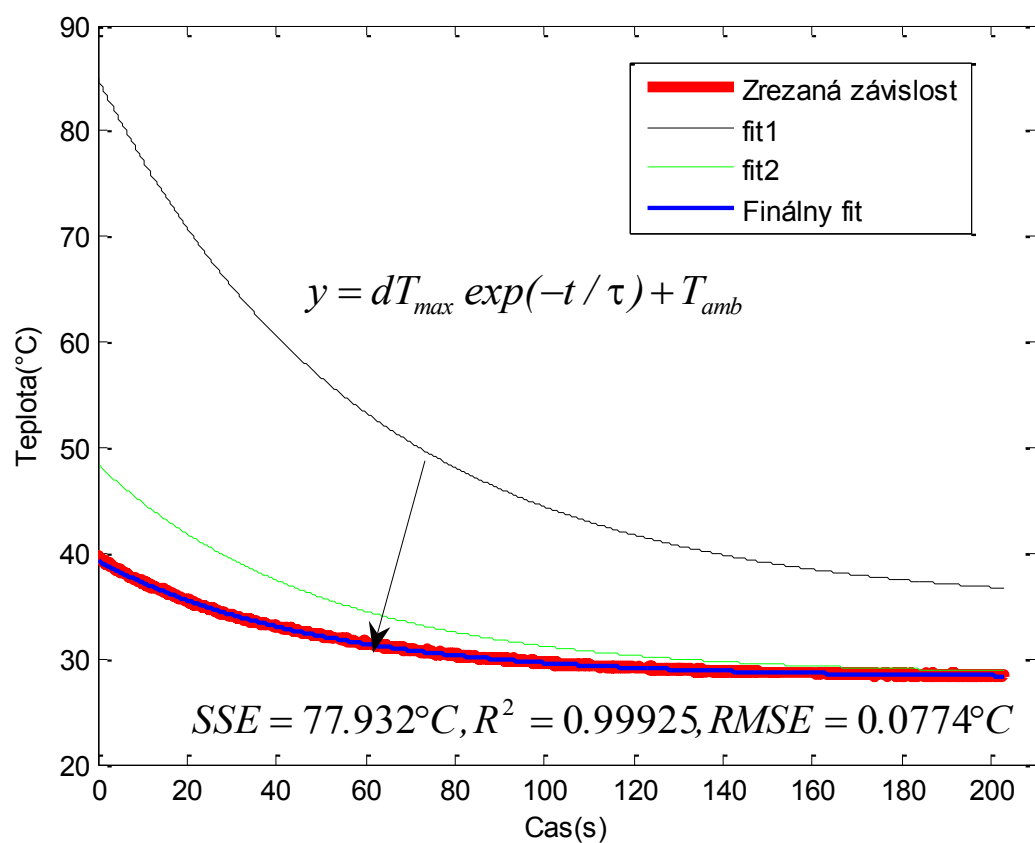
### 3.5.1. Postup pro samotné zpracování

- Vytvoření proměnných časů  $t$  a teplot  $T$  z naměřených dat – grafická závislost teplota-čas. Na obrázku znázorněno modře.
- Seřiznutí závislosti teplota-čas z ustálené oblasti ochlazování. Na obrázku znázorněno červeně.

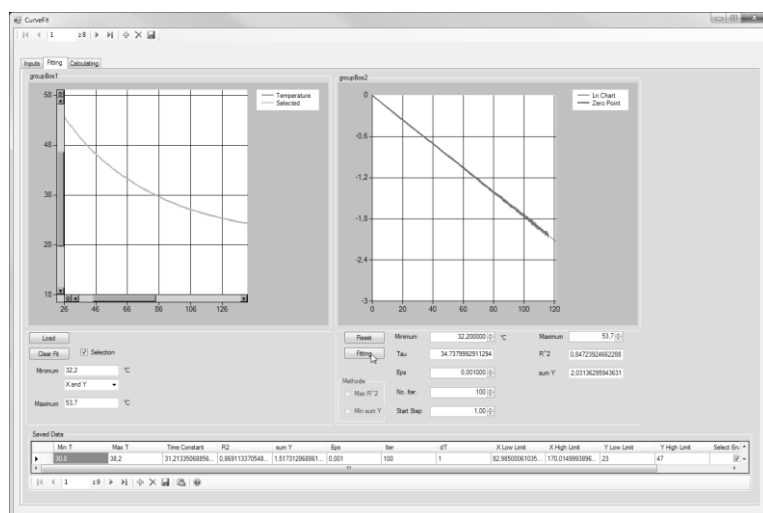


Obrázek 3.6. Seřiznutí experimentální křivky ochlazování

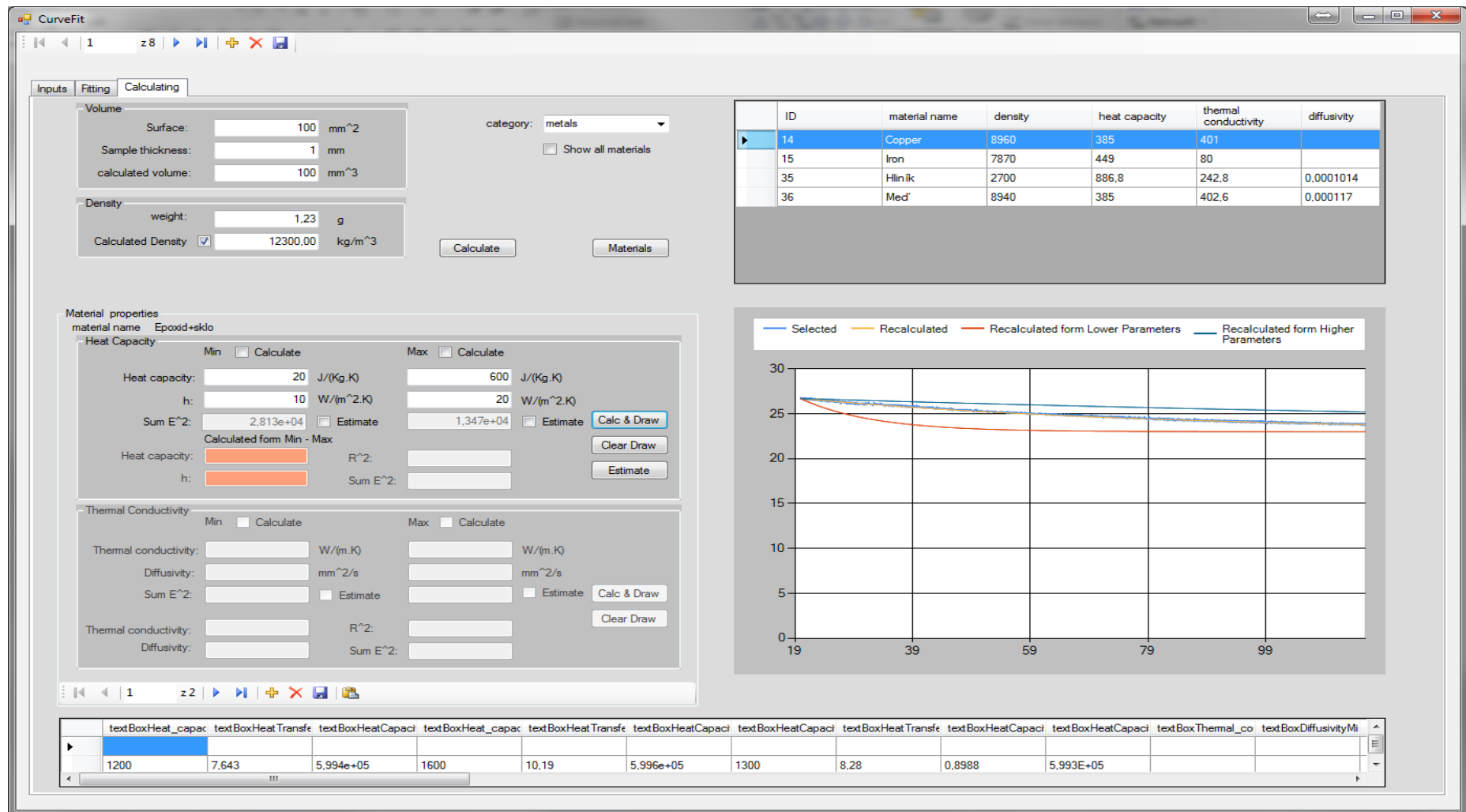
Naměřená křivka chladnutí se aproximuje modelovou křivkou chladnutí a parametry se získávají parametrickým fitováním. V procesu fitování se mění parametry, dokud nedojde k překrytí křivky experimentální a teoretické. Pak se vyhodnotí parametry. Tento postup se opakuje ve 3 krocích, kdy se získané parametry nahrazují novými zatím nezjištěnými. Vyhodnocují se parametry: koeficient determinace  $R^2$ , suma čtverců odchylek  $SSE$  a střední čtvercová chyba  $RMSE$ . Parametr  $R^2$  musí být co nejbližší k 1 a parametry  $SSE$  a  $RMSE$  (hlavně) co nejbližší k 0. Na obrázku je uveden princip parametrického fitování.



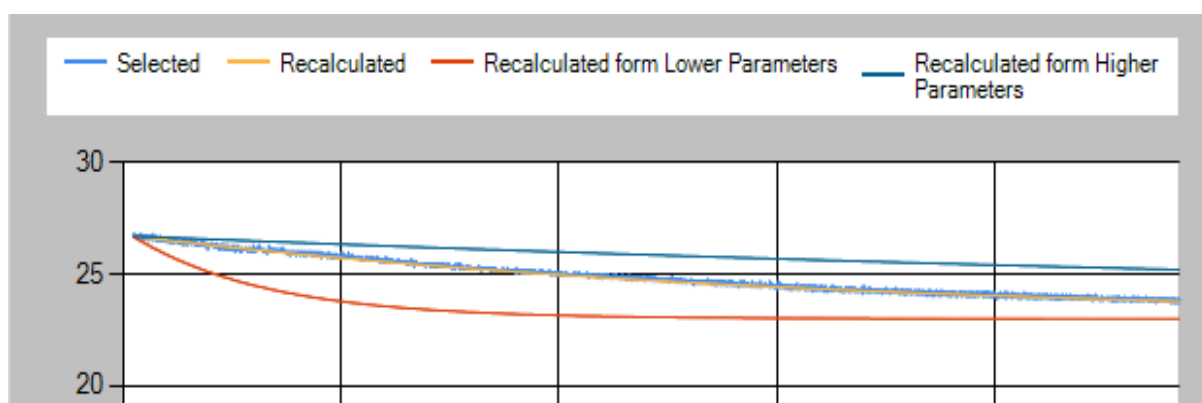
Obrázek 3.7. Princíp parametrického fitovania



Obr. 3.8. Kopie obrazovky [16]



Obr. 3.9. Vizualizace procesu fitting [16]



Obr. 3.10. Detailní vizualizace procesu fitting [16]

### 3.5.2. Určování $c_P$ a $h$

Relaxační čas lze vyjádřit vztahem:

$$\tau = (\rho c_P L) / (2h) \quad (3.18.)$$

- hledáme  $c_P$  a  $h_t$
- $h_t \approx (15-25)$  z experimentu
- $\Delta c_P$  interval se učí podle typu materiálu podle tab. 4.1.
- iterací se určí hodnota  $c_P$  a  $h$  [16]

V následující tabulce 4.1. jsou uvedeny odhadované intervaly hodnot měřených vlastností.

Tab. 4.1. Odhady tepelných parametrů pro různé materiály [13]

Materiál	Koef. přest. tepla Interval (W/m <sup>2</sup> .K)	Tepelná kapacita Interval (J/kg.K)	Teplotní vodivost Interval (m <sup>2</sup> /s)	Tepelná vodivost Interval (W/m.K)
HDPE	20-30	1800-2700	(1,76-3,07).10 <sup>-7</sup>	0,46-0,52
Hliník	30-40	866,7-908,7	(0,997-1,02) .10 <sup>-4</sup>	238,7-244,6
Měď	20-30	315-470	(1-1,35) .10 <sup>-4</sup>	380-420

Epoxid+sklo	20-30	1000-1500	$(1-10).10^{-7}$	0,1-2
Epoxid+Uhlík	20-30	500-2000	$(2-10).10^{-7}$	0,1-3
PC	30-40	1000-1200	$(1,2-1,5).10^{-7}$	0,19-0,22
ABS	30-40	1000-1200	$(1-1,25).10^{-7}$	0,165-0,175
PMMA	20-30	1300-1500	$(0,9-1,1).10^{-7}$	0,18-0,20
Elastomery	X	1200-1600	$(1-3).10^{-7}$	0,1-0,3

### 3.5.3. Určování $k$ a $\alpha$

Tepelnou vodivost můžeme vyjádřit vztahem:

$$k = \alpha \rho c_p \quad (3.19.)$$

Hledáme  $k$  a  $\alpha$ , přičemž už známe  $c_p$ .  $\Delta k$  a  $\Delta \alpha$  interval se určí podle typu materiálu z tabulky 3.1.. Iterací se určí hodnota  $k$  a  $\alpha$  [16].

## 3.6. Výhody a nevýhody aparatury

**Výhody:**

- Relativně vysoká přesnost měření
- Široké rozpětí tepelných vlastností materiálů
- Krátký čas měření cca 10 min. - plně automatizovaný experiment
- Možnost měření malých vzorků ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $L = 1-2 \text{ mm}$ )

**Nevýhody:**

- Aparatura neumožňuje měřit teplotní závislosti tepelných parametrů [16].

## 4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH ZHODNOCENÍ

Tato kapitola se bude věnovat analýze výsledků tepelných vlastností neželezných kovů měřených v této diplomové práci. Mezi sledované veličiny patřila měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku ( $c_p$ ), teplotní vodivost ( $\alpha$ ) a tepelná vodivost ( $k$ ), které jsou definovány následovně:

*Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku* je charakterizována jako množství tepla, které je třeba látky o jednotkové hmotnosti (*1 kilogram*) dodat, abychom ji ohřáli o *1 K*. Rovnice pro výpočet znázorňuje vztah 4.1.

$$c_p = \frac{dQ}{m \cdot dT} \quad [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}] \quad (4.1.)$$

*Tepelná vodivost* vyjadřuje množství tepla, které musí za jednotku času projít tělesem, aby na jednotku délky byl jednotkový teplotní spád (teplotní gradient, tedy podíl rozdílu teplot na koncích tyče a délky tyče). Předpokládá se, že teplo se šíří pouze v jednom směru. Jinými slovy: součinitel teplotní vodivosti je výkon (tzn. teplo za jednotku času), který projde každým čtverečním metrem desky hrubé *1 m*, jejíž jedna strana má teplotu o *1 K* vyšší než druhá. Množství tepla  $Q$ , které projde za čas  $\tau$  plochou  $S$  do hloubky  $d$  se určí ze vztahu 4.2.

$$Q = kS \frac{dT}{d} \tau \quad [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}] \quad (4.2.)$$

kde  $k$  je součinitel tepelné vodivosti a  $dT$  je rozdíl teplot ve vzdálenosti  $d$  [17].

*Teplotní vodivost* je veličina, která nám říká, jak se v látce vyrovnávají teplotní rozdíly. Neboli vyjadřuje schopnost materiálu vést tepelnou energii vzhledem ke své schopnosti akumulovat tepelnou energii. Rovnici pro výpočet ukazuje vztah 6.3., kde  $\rho$  je hustota [17].

$$\alpha = \frac{k}{c_p \cdot \rho} \quad [m^2 \cdot s^{-1}]. \quad (4.3.)$$

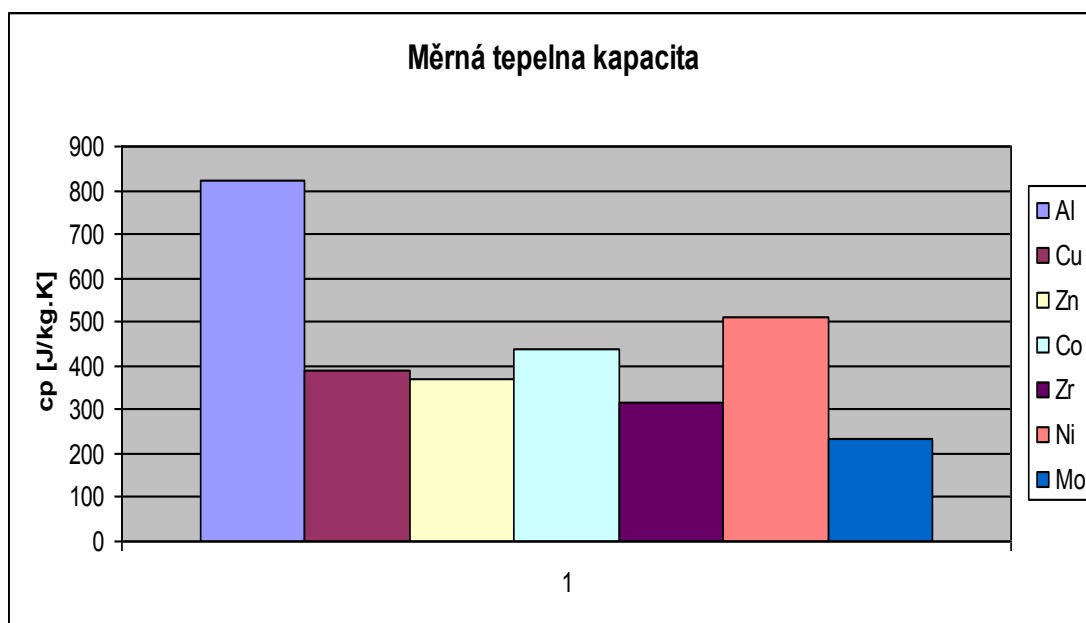
Výsledky měření jsou přehledně zpracovány v tabulce 4.1. a v grafech 4.1. až 4.3.. Tabulkové hodnoty vybraných neželezných kovů jsou uvedeny v tabulce 4.2.. Jelikož vzorky plechu byly válcovány, ověřil jsem jejich analýzu na energiově disperzním spektrálním analyzátoru a jejich hodnoty jsem uvedl v tabulce 4.3.. Z grafu č. 4.1., kde je vynesena měrná tepelná kapacita, je patrné, že největší hodnotu nabývá hliník a výrazně se liší od molybdenu,

kde je hodnota tepelné kapacity nejmenší. U zbylých vzorků jsou hodnoty kapacit přibližně stejné. Naměřené hodnoty s tabulkovými jsou srovnatelné.

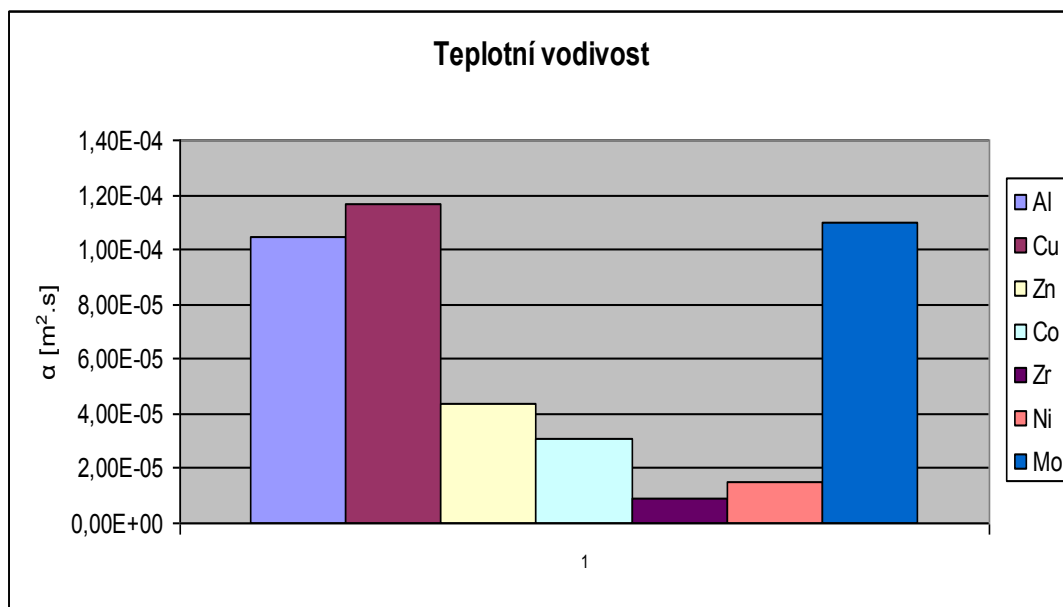
Hodnoty teplotní vodivosti (viz graf 4.2.) jsou výrazně vysoké u vzorku hliníku, mědi a molybdenu. Hodnoty vzorku niklu a zirkonia jsou poměrně nízké. Z tabulky 4.1. je zřejmé, že naměřené hodnoty leží v rozmezí s tabulkovými, i když interval hodnot je poměrně široký. Takže můžeme říct, že naměřené hodnoty odpovídají tabulkovým. Liší se pouze u kobaltu. Chyba nejspíš vznikla tím, že vypočtená hustota se výrazně liší od tabulkové.

Co se týče tepelné vodivosti (graf 4.3.), tak jsou výrazné rozdíly mezi vzorky mědi a zirkonia. Dále je vidět, že tepelná vodivost vzorku hliníku a molybdenu roste oproti zinku, kobaltu a niklu. Při srovnání hodnot se opět neshoduje kobalt a chyba vznikla stejně jako v předchozím případě u teplotní vodivosti.

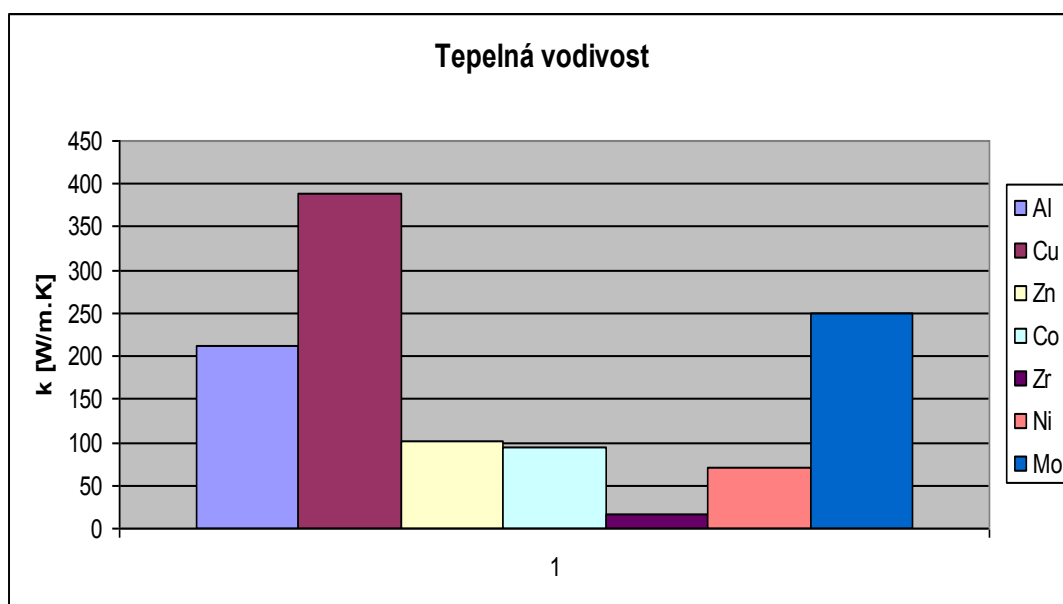
Z uvedené analýzy tedy vyplývá, že z hlediska aplikací s ohledem na měrnou tepelnou kapacitu sledovaných materiálů je nejzajímavější vzorek mědi. Velice zajímavý je i vzorek hliníku s ohledem na tepelnou vodivost, i když někdy vyžadujeme nízké hodnoty.



Graf 4.1. Sloupcové zobrazení výsledných měrných tepelných kapacit



Graf 4.2. Sloupkové zobrazení výsledných teplotních vodivostí



Graf 4.3. Sloupkové zobrazení výsledných tepelných vodivostí



V tabulce 4.1. uvádíme **naměřené hodnoty** uvedených parametrů pro vzorky neželezných kovů.

Vzorek	$\rho[\text{kgm}^{-3}]$	$c_p[\text{J/kgK}]$	$k[\text{W/mK}]$	$\alpha[\text{m}^2.\text{s}]$
<i>Al</i>	2474,1	820,4	213	1,05E-04
<i>Cu</i>	8499	389,7	389	1,17E-04
<i>Zn</i>	6195	371,5	102,2	4,40E-05
<i>Co</i>	7060,14	438,5	94,45	3,05E-05
<i>Zr</i>	5576,31	317	15,49	8,74E-06
<i>Ni</i>	8910,37	512	69,72	1,52E-05
<i>Mo</i>	9745	233	250	1,10E-04

V tabulce 4.2. následně uvádíme **tabulkové hodnoty** uvedených parametrů pro vzorky neželezných kovů.

Vzorek	$\rho_T[\text{kgm}^{-3}]$	$c_{pT}[\text{J/kgK}]$	$k_T[\text{W/mK}]$	$\alpha_T[\text{m}^2.\text{s}]$
<i>Al</i>	2698,9	900	210	8,60E-05
<i>Cu</i>	8940	385	385	1,11E-04
<i>Zn</i>	7100	389,8	112,2	4,00E-05
<i>Co</i>	8800	440	69,2	1,78E-05
<i>Zr</i>	6530	285	16,7	8,90E-06
<i>Ni</i>	8880	512	60,7	1,34E-05
<i>Mo</i>	10220	240,6	250	1,10E-04

V tabulce 4.3. uvádíme hodnoty ověřených vzorků na energiově disperzním spektrálním analyzátoru.

<b>vzorek</b>	<b><i>Al</i></b>	<b><i>Cu</i></b>	<b><i>Zn</i></b>	<b><i>Co</i></b>	<b><i>Zr</i></b>	<b><i>Ni</i></b>	<b><i>Mo</i></b>	<b><i>Pb</i></b>	<b><i>Si</i></b>	<b><i>Fe</i></b>
<b><i>Al</i></b>	99,43	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,42
<b><i>Cu</i></b>	1,37	98,63	0	0	0	0	0	0	0	0
<b><i>Zn</i></b>	1,06	0	95,8	0	0	0	0	3,13	0	0
<b><i>Co</i></b>	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
<b><i>Zr</i></b>	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
<b><i>Ni</i></b>	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
<b><i>Mo</i></b>	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0

## 5. ZÁVĚR

V diplomové práci jsme se zabývali problematikou tepelných vlastností vybraných neželezných kovů. Byly sledovány vzorky hliníku, kobaltu, molybdenu, zirkonia, niklu, zinku a mědi.

Závěrem předkládáme zhodnocení splnění cílů této diplomové práce, tak jak byly určeny v zadání. Za prvé byla sepsána literární rešerše, která obsahuje 17 titulů. V další části jsme se věnovali analyzování používané metody měření tepelných vlastností materiálů z dostupných zdrojů. Většina částí textu se zabývá popisem měřicí metodiky tepelných vlastností pomocí exponenciálního modelu.

Během řešení této práce jsem se seznámil s metodou měření tepelných vlastností materiálů. V závěrečné části uvádím přehled naměřených výsledků a zhodnocení výsledků měření měrné tepelné kapacity, tepelné a teplotní vodivosti pro 7 různých vzorků neželezných kovů.

Lze konstatovat, že uvedená práce předkládá zajímavé podněty i pro další výzkum. Cíle této diplomové práce je možno považovat za splněné.

## 6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Jareš, V. : Metalografie neželezných kovů. Praha, NČSAV 1955.
- [2] Sedláček, V. : Neželezné kovy. Hutnické výrobky a jejich použití. Praha, SNTL 1979.
- [3] Cotton F.A., Wilkinson J.: Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé, ACADEMIA, Praha 1973.
- [4] Holzbecher Z.: Analytická chemie, SNTL, Praha 1974.
- [5] Dr. Heinrich Remy, *Anorganická chemie* 1. díl, 1. vydání 1961.
- [6] N. N. Greenwood – A. Earnshaw, *Chemie prvků* 1. díl, 1. vydání 1993 [ISBN 80-85427-38-9](#).
- [7] Kopal, I.: Termovízná diagnostika vybraných polymérnych materiálů, Púchov, 2006.
- [8] Ezzahri, Y., Dilaire, S., Grauby, S., Rampnoux, J. M., Claeys, W., Zhang, Y., Zeng, G., Shakouri, A. (2005). *Study of thermomechanical properties of Si/SiGe superlattices using femtosecond transient thermoreflectance technique*. Applied Physics Letters, 87,(10).
- [9] Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., Abbott, G. L. (1961). *Flash method of determination thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*. Journal of applied physics, 32, (9), 1679-&.
- [10] Jeng, Y. R., Chen, J. T., Cheng, C. Y. (2006). *Thermal contact conductance of coated surfaces*. Wear, 260, (1-2), 159-167.
- [11] Gaal, P. S., Thermitus, M. A. Stroe, D. E. (2004). *Thermal conductivity measurements using the flash method in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78 (1), 185-189.
- [12] Košťál, P., Ružiak, I., Jonšta, Z. Kopal, I. Hrehuš, R. Kršková, J. (2010). *Experimental Method for Complex Thermo-mechanical Material Analysis*. Int.J. of Thermophysics, 31, (3), 630-636.
- [13] Sarvar, F., Poole, N. J. and WITTING, P. A.,: Journal of Electronic Materials, 19, 12, 1345-1350, DOI:10.1007/BF02662823.
- [14] Cugnet, D.,: Thermal conductivity of structural glass fiber / epoxy composites as a function of fiber orientation, 2002.

- [15] Heat transfer coefficient in Wikipedia: the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2012-04-14]. Dostupné z:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Heat\\_transfer\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_transfer_coefficient).
- [16] Košťál, P., Ružiak, I., Jančíková, Z. (2012), Patent NO 303269 CS.
- [17] Příhoda, M., Rédr M. *Sdílení tepla a proudění*. 2. přepracované vydání. Ostrava: VŠB – TUO, 2008. ISBN 978–80–248–1748-4.